B 122

MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH†-GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT · E. SPÄTH-WIEN · L. V. SZEBELLÉDY-BUDAPEST · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENF · L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
GRAZ

BAND XXXII, ERSTES U. ZWEITES HEFT
MIT 30 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 29. JULI 1944

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1944

Mikrochem.

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—5 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 40.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhaltes werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskripte sind zu senden an die

Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"
Wien I, Schottengasse 4.

Beiträge werden in deutscher, englischer, französischer oder italienischer Sprache angenommen. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten für ihre Arbeit einen Unkostenersatz von RM 20.— für den Druckbogen, im Höchstfalle RM 30.— für eine Arbeit.

Die Mitarbeiter erhalten von Abhandlungen 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zwecks Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein.

Springer-Verlag OHG. in Wien I

XXXII. Band — Inhaltsverzeichnis — 1. u. 2. Heft

Seite

Dombrowski, Anna. Die Mikrobestimmung von Schwefel, Chlor und Brom in organischen Verbindungen nach dem „Verpuffungsverfahren" 1

Marković, D. Zum mikrochemischen Nachweis von Aldehyden und Ketonen 6

Hurka, W. und Gertraud Hurka. Die oxydimetrische Bestimmung des Ammoniaks. II. Mitteilung 11

Brandstätter, Maria. Mischkristallbildung bei 2,4-Dinitrophenylhydrazonen 33

Sobotka, Martha. Mikromethoden zur Bestimmung physikalischer Konstanten 49

Sammelreferat.

Heyrovský, J. Fortschritte der Polarographie im Jahre 1941 103

Buchbesprechungen 123

MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH †-GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT · E. SPÄTH-WIEN · L. v. SZEBELLÉDY-BUDAPEST · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENF · L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
GRAZ

XXXII. BAND

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1944

Inhaltsverzeichnis.

Erstes und zweites Heft.

(Abgeschlossen am 29. Juli 1944.)

Seite

Dombrowski, Anna. Die Mikrobestimmung von Schwefel, Chlor und Brom in organischen Verbindungen nach dem „Verpuffungsverfahren" 1

Marković, D. Zum mikrochemischen Nachweis von Aldehyden und Ketonen ... 6

Hurka, W. und **Gertraud Hurka.** Die oxydimetrische Bestimmung des Ammoniaks. II. Mitteilung ... 11

Brandstätter, Maria. Mischkristallbildung bei 2,4-Dinitrophenylhydrazonen 33

Sobotka, Martha. Mikromethoden zur Bestimmung physikalischer Konstanten ... 49

Heyrovský, J. Fortschritte der Polarographie im Jahre 1941. (Sammelreferat) ... 103

Buchbesprechungen ... 123

Drittes und viertes Heft.

(Abgeschlossen am 29. September 1944.)

Hurka, W. Die photometrisehe Bestimmung von weißem Phosphor... 127

Lindner, J. Zur Verwendung des Zimtsäurechlorids für die maßanalytische Wasserbestimmung ... 133

Pavelka, F. Über eine neue Technik der Mikroexsikkation ... 141

Opfer-Schaum, R. und **M. Piristi.** Mikroverfahren zum Nachweis flüchtiger Alkaloide und Basen. II. Mitteilung ... 148

Lindner, J. Zur maßanalytischen Wasserbestimmung mit Naphthyloxychlorphosphin ... 155

Brandstätter, Maria. Zur Gehaltsbestimmung von Gemischen zweier Aldehyde oder Ketone ... 162

Hurka, W. Die Bestimmung von Aneurin in lecithinhaltigen Massen . 167

Fischer, R. und **G. Kocher.** Zur Identifizierung kleinster Flüssigkeitsmengen durch die Mikrobrechungsindexbestimmung 173

Fischer, R. und **G. Kocher.** Zur Brechungsindexbestimmung von Mineralien 187

Kuraš, M. Mikrogravimetrische Ni-Bestimmung mit Oxalendiamidoxim 192

Jakl, Frieda. Eine objektive Mikrobestimmung von Fluor 195

Hurka, W. Die chemische Bestimmung des Tocopherols 210

Hurka, W. Die Einwirkung von Kupfersalzlösungen auf weißen Phosphor 224

Skalos, Georg. Die „Ein"-Tropfen-Reaktion 233

Kroupa, Edith. Mikrogravimetrische Trennung von Vanadin und Uran mit nachfolgender Bestimmung des Vanadins als Silberorthovanadat 245

Autorenverzeichnis.

Brandstätter, Maria. Mischkristallbildung bei 2,4-Dinitrophenylhydrazonen. S. 33.

Brandstätter, Maria. Zur Gehaltsbestimmung von Gemischen zweier Aldehyde oder Ketone. S. 162.

Dombrowski, Anna. Die Mikrobestimmung von Schwefel, Chlor und Brom in organischen Verbindungen nach dem „Verpuffungsverfahren". S. 1.

Fischer, R. und *G. Kocher.* Die Identifizierung kleinster Flüssigkeitsmengen durch die Mikrobrechungsindexbestimmung. S. 173.

Fischer, R. und *G. Kocher.* Zur Brechungsindexbestimmung von Mineralien. S. 187.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Systemnummer 9: Schwefel, Teil A, Lfg. 1; Systemnummer 10: Selen, Teil A, Lfg. 1; Systemnummer 11: Tellur; Systemnummer 12: Polonium und seine Isotope; Systemnummer 18: Antimon, Teil A, Lfg. 1; Systemnummer 22: Kalium, Anhangband; Systemnummer 27: Magnesium, Teil A, Lfg. 3; Systemnummer 35: Aluminium, Teil A, Lfg. 7; Systemnummer 38: Thallium und radioaktive Isotope; Systemnummer 40: Actinium und Isotope; Systemnummer 43: Hafnium; Systemnummer 65: Palladium, Lfg. 1, Lfg. 2; Systemnummer 68: Platin, Teil A, Lfg. 4, Teil B, Lfg. 4; Systemnummer 69: Masurium, und Systemnummer 70: Rhenium; Eisen- und Stahllegierungen. Patentsammlung, 2. Erg.-Band, 1. Teil. (Besprechung.) S. 124.

Heyrovský, J. Fortschritte der Polarographie im Jahre 1941. (Sammelreferat.) S. 103.

Hurka, W. und *Gertraud Hurka.* Die oxydimetrische Bestimmung des Ammoniaks. II. Mitteilung. S. 11.

Hurka, W. Die photometrische Bestimmung von weißem Phosphor. S. 127.

Hurka, W. Die Bestimmung von Aneurin in lecithinhaltigen Massen. S. 167.

Hurka, W. Die chemische Bestimmung des Tocopherols. S. 210.

Hurka, W. Die Einwirkung von Kupfersalzlösungen auf weißen Phosphor. S. 224.

Jakl, Frieda. Eine objektive Mikrobestimmung von Fluor. S. 195.

Kocher, G., s. *Fischer, R.* S. 173, 187.

Kroupa, Edith. Mikrogravimetrische Trennung von Vanadin und Uran mit nachfolgender Bestimmung des Vanadins als Silberorthovanadat. S. 245.

Kuraš, M. Mikrogravimetrische Ni-Bestimmung mit Oxalendiamidoxim. S. 192.

Lindner, J. Zur Verwendung des Zimtsäurechlorids für die maßanalytische Wasserbestimmung. S. 133.

Lindner, J. Zur maßanalytischen Wasserbestimmung mit Naphthyloxychlorphosphin. S. 155.

Marković, D. Zum mikrochemischen Nachweis von Aldehyden und Ketonen. S. 6.

Opfer-Schaum, R. und *M. Piristi.* Mikroverfahren zum Nachweis flüchtiger Alkaloide und Basen. S. 148.

Pavelka, F. Über eine neue Technik der Mikroexsikkation. S. 141.

Piristi, M. s. *Opfer-Schaum, R.* S. 148.

Skalos, Georg. Die „Ein"-Tropfen-Reaktion. S. 233.

Sobotka, Martha. Mikromethoden zur Bestimmung physikalischer Konstanten. S. 49.

Aus dem Organ.-Chem. Laboratorium der Universität Riga, Lettland.
Vorstand: Prof. Dr. *G. Wanag*.

Die Mikrobestimmung von Schwefel, Chlor und Brom in organischen Verbindungen nach dem „Verpuffungsverfahren".

Von

Anna Dombrowski.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 3. Januar 1944.)

Der Zweck dieser Arbeit war, das „Natriumperoxydverfahren" zur Schwefel- und Halogenbestimmung in organischen Substanzen, das *R. Kraus*[1] als einfaches analytisches Makroverfahren ausgearbeitet hat, auch für die *mikro*-analytischen Methoden anwendbar zu machen. Das Makroverfahren besteht darin, daß etwa 0,2 g der Probe in einem Nickeltiegel mit 7 g Natriumperoxyd unter Vorsichtsmaßnahmen möglichst innig mittels eines Glasstabes vermischt werden. Die Mischung wird durch leichtes Aufklopfen des Tiegels auf den Tiegelboden zusammengeschichtet und hierauf mit etwa 5 g Natriumperoxyd bedeckt. Sodann verschließt man den Tiegel mit einem gelochten Deckel, beschwert ihn mit einem etwa 150 g schweren Bleiklumpen und stellt das Ganze über dem Mékerbrenner auf ein Tondreieck. Man erhitzt zunächst über kleiner Flamme bis zum Eintritt der Verpuffung ($^1/_4$ bis $^1/_2$ Minute) und hernach über voller Flamme etwa $^1/_4$ Minute lang. Die weitere Behandlung der Schmelze erfolgt in bekannter Weise. Wegen der so schnellen Verbrennung der Substanz, die keine besondere Apparatur benötigt, scheint das Verfahren auch für die Mikroanalyse des Schwefels und der Halogene sehr verlockend. Nach einigen Versuchen mit schwefel- und halogenhaltigen Substanzen erwies sich, daß das Verfahren, mit einigen Veränderungen im mikrochemischen Sinne ausgearbeitet, tatsächlich gute Dienste leisten kann, allerdings nur in den Fällen, in denen es sich um stabile Körper handelt. Hingegen ist für flüchtige und niedrigsiedende Verbindungen das Bombenverfahren am zweckmäßigsten.

[1] *R. Kraus*, Z. analyt. Chem. **117**, 243 (1939).

Arbeitsvorschrift.

Für die mikrochemische Bestimmung wird zuerst ein Nickeltiegel (mit einem dickeren Boden) von 35 mm Höhe und 40 mm oberem Durchmesser derart umgeformt, daß man in die Mitte des Bodens eine etwa 5 bis 6 mm tiefe und 7 bis 9 mm breite Vertiefung einpreßt. Diese Höhlung könnte auch tiefer sein, doch ist es mir leider zur Zeit nicht möglich, einen Tiegel mit dickerem Boden zu beziehen; die gewöhnlichen Tiegel platzen bei stärkerer Ausdehnung des Bleches.

Es werden zur Analyse 4 bis 10 mg der Substanz in ein Wägeröhrchen eingewogen, in die Tiegelhöhle eingeschüttet und das Röhrchen zurückgewogen. Danach befeuchtet man die Verbindung mit 2 Tropfen Dioxan oder Benzol, in denen sich die meisten organischen Stoffe lösen. Aber auch wenn die Auflösung nicht stattfindet, wirkt schon die Gegenwart der Lösungsmittel wegen ihrer raschen Entflammung sehr günstig auf die Verbrennung selbst. Sodann gibt man eine kleine Messerspitze einer gepulverten, wasserfreien Mischung aus gleichen Teilen Natriumperoxyd und Natriumcarbonat dazu, rührt mit einem Nickeldraht gut um und bedeckt die Masse mit etwa 1 g der Natriumsalzmischung, und zwar so, daß die Tiegelhöhle vollständig verdeckt ist und die Mischung sich gegen die Mitte anhäuft. Nun wird auf diese ein kleiner Deckel von etwa 18 mm Durchmesser, den man sich schon vorher aus dünnem, feindurchlochtem Nickelblech hergestellt hat, aufgelegt. Zuletzt setzt man auf die obere Öffnung des Tiegels einen gewöhnlichen Nickeldeckel auf.

An einem Eisenstativ im Abzugschrank wird eine Kolbenklammer angebracht, in der der Tiegel befestigt werden muß, und zwar so, daß die Klammer den Deckel von oben an den Tiegel andrückt.[2] Nun kann unter den Tiegelboden eine Sparbrennerflamme gestellt werden, von deren Hitze der Inhalt des Tiegels nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Minute unter Geräusch, zuweilen auch Entflammung, zur Zersetzung gebracht wird. Danach kann mit voller Flamme des Brenners der ganze Boden einige Sekunden lang weiter erhitzt werden, wobei die Masse zusammenschmilzt und die organische Verbindung darunter vollständig verbrannt wird. In dieser Natriumperoxyd-Natriumcarbonat-Mischung vollzieht sich die Verbrennung größtenteils ziemlich ruhig ohne starke Explosion oder Verspritzen des Reaktionsprodukts. Infolgedessen sind etwaige Verluste nicht zu befürchten.[3] Nach der Verbrennung wird der Tiegel von der Klammer und dem Deckel befreit, zum Abkühlen eine kurze Weile

[2] Da der Deckel den Tiegel doch nicht vollkommen abschließt, genügt zum Druckausgleich der dazwischen entstandene Spalt.

[3] Auch die Tiegel werden sehr wenig angegriffen, und man kann auf eine lange Lebensdauer rechnen.

stehengelassen und hierauf aus einer Spritzflasche Wasser zum Auflösen der Schmelze längs den Tiegelwänden zugegeben.

Handelt es sich um eine Schwefelbestimmung, so gießt man die Lösung in ein 50 ml fassendes Jenaer Becherglas, spült den Tiegel mit Wasser nach, säuert mit verdünnter Salzsäure (1:1) an und kocht bis zur Vertreibung des Kohlendioxyds und Verringerung des Volumens. Gewöhnlich ist die Lösung schön klar, bisweilen aber auch vom Nickeltiegel etwas dunkel angefärbt, was jedoch bei der folgenden Fällung keine störenden Einflüsse ausübt. Hierauf wird die Lösung in ein unten näher beschriebenes Fällungsgläschen übergefüllt und das Sulfat mit Bariumchlorid als Bariumsulfat gefällt.

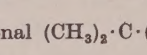
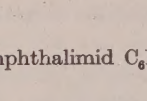
Bei der Chlor- bzw. Brombestimmung kann, falls eine maßanalytische Methode in Frage kommt, die aufgelöste Schmelze sofort in ein 100 ml fassendes Erlenmeyerkölbchen übergeführt, einige Minuten zur Vertreibung der Gase gekocht und danach zur Zerstörung der gegebenenfalls gebildeten Halogensauerstoffsäure 1 ml kaltgesättigte Natriumsulfitlösung zugegeben werden. Sodann wird nochmals aufgekocht und zu der heißen Flüssigkeit ein Überschuß (etwa 10 ml) einer 0,01 n-Silbernitratlösung aus einer Mikrobürette zufließen gelassen und durchgeschüttelt. Das zugleich ausfallende Silberoxyd wird durch Zugabe von Salpetersäure (1:1) vorsichtig gelöst und das ausgeschiedene weiße Halogensilber auf einem siedenden Wasserbade zum Zusammenballen stehengelassen. Nach dem Abkühlen wird das überschüssige Silber nach *Volhard* zurücktitriert.

Bei der gravimetrischen Bestimmungsmethode wird die Lösung der Schmelze vor der Fällung angesäuert, in das Fällungsgefäßchen übergegossen und darin die Abscheidung der Halogene als Silbersalze ausgeführt. Ebenso wie bei der Schwefelbestimmung wird auch hier die Flüssigkeit mittels eines Porzellanfilterstäbchens abgesaugt, der Niederschlag gewaschen, bei 130° getrocknet und gewogen.

Wie schon oben erwähnt, wurde für diese Versuche aus Jenaer Hartglas ein birnförmiges Fällungsgefäßchen von etwa 20 bis 23 ml Inhalt, wie aus der Abb. 1 ersichtlich ist, hergestellt. Darin konnten nach Überführung der Substanzlösung aus dem Bechergläschen alle gewichtsanalytischen Operationen, nämlich die Fällung, das Kochen und das Eindampfen, vorgenommen werden. Zum Schluß nach Absitzen des Niederschlages wird die Flüssigkeit mittels eines Mikroporzellanfilterstäbchens und der Absaugvorrichtung nach *Reich-Rohrwig*[4] abgesaugt; die Wände des Gläschens und zugleich auch der Niederschlag werden etwa 3- bis 4mal mit Wasser gewaschen, getrennt und mit dem Stäbchen

[4] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*, Mikrochem. 12, 289 (1933). — *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Wien 1940. S. 79, Abb. 32.

Tabelle 1. Beleganalysen.

Substanz	% Berechnet	% Gefunden	Differenz in %
Sulfanilsäure $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$	18,50 S	18,65	+0,15
		18,46	—0,04
Diäthylsulfonmethan $CH_2 \cdot (C_2H_5 \cdot SO_2)_2$	32,00 S	31,73	—0,27
		32,04	+0,04
Sulfonal $(CH_3)_2 \cdot C \cdot (C_2H_5SO_2)_2$	28,09 S	28,14	+0,05
		27,98	—0,11
Thiocarbanilid $(C_6H_5 \cdot NH)_2 \cdot CS$	14,04 S	14,11	+0,07
		13,92	—0,12
Thiosalicylsäure $HS \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$	20,78 S	20,62	—0,16
		20,82	+0,04
Thionalid $CH_2(SH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$	14,75 S	14,60	—0,15
2-Amidothiazol 	31,82 S	31,95	+0,13
2-Chlor-5-nitropyridin $C_5H_3N \cdot ClNO_2$	20,32 Cl	20,30	—0,02
Benzidinhydrochlorid $(HCl \cdot NH_2 \cdot C_6H_4)_2$	27,63 Cl	27,64	+0,01
		27,53	—0,10
Chlorstearinsäure $Cl \cdot C_{17}H_{34} \cdot CO_2H$	11,16 Cl	11,04	—0,12
Chlorbenzoesäure $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$	22,43 Cl	22,43	0,0
		22,64	+0,21
Tribromanilin $Br_3 \cdot C_6H_2NH_2$	72,73 Br	72,80	+0,07
Dibromanthracen $C_{14}H_8 \cdot Br_2$	47,62 Br	47,78	+0,16
		47,61	—0,01
Bromphthalimid 	35,40 Br	35,42	+0,02
p-Bromnitrobenzol $Br \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$	39,60 Br	39,51	—0,09
		39,52	—0,08

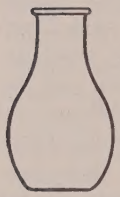


Abb. 1.

Abb. 2.

zusammen gewogen. Das Arbeiten mit einem solchen Fällungsgefäßchen hat sich bestens bewährt. Das Angenehme ist dabei, daß die Verbindung nicht als Niederschlag, sondern als Flüssigkeit in das Wägegläschen eingebracht wird und das Nachspülen ohne Hindernisse und Verluste verlaufen kann. Mit alkalischen Lösungen soll in dem Gläschen nicht gearbeitet werden, dagegen verursacht Erhitzen bis zu rund 500° keinen Schaden.

Für die Einwaage von Flüssigkeiten benutzte ich ein konusartiges Röhrchen (Abb. 2) von 35 mm Länge mit eingeschliffenem hohlem Stopfen, dessen inneres Ende in ein kapillares Röhrchen ausgezogen ist und bis zum Boden reicht; dagegen ist der äußere kugelförmige Teil des Stopfens mit einem

0,5 mm breiten Loch versehen. Man füllt die Flüssigkeit (etwa 0,5 ml) in das Röhrchen und führt den Stopfen schlagartig drehend hinein, wobei die Flüssigkeit in die Kapillare steigt. Nun wischt man von außen sorgfältig ab und nach dem Abkühlen wägt man das Gefäß. Gleich danach zieht man, mit dem Zeigefinger das Loch verdeckend, die Kapillare aus dem Röhrchen, bringt die gewünschte Flüssigkeitsmenge auf den Boden des Nickeltiegels, setzt den Stopfen wieder ein und wägt zurück. Aus der Differenz erhält man das Gewicht der Einwaage.

Jodhaltige Verbindungen gaben nach dieser Methode keine befriedigenden Analysenergebnisse.

Herrn Prof. Dr. *G. Wanag* sei für die Unterstützung dieser Arbeit mein bester Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung.

Zur Bestimmung von Schwefel, Chlor und Brom in organischen Verbindungen wird eine Mikromethode beschrieben, die nach entsprechenden Veränderungen der Makromethode von *R. Kraus*, die nach dem „Natriumperoxydverfahren" ausgearbeitet war, auch hier mit befriedigenden Ergebnissen durchführbar ist. Gleichzeitig wurden zu diesem Zweck geeignete Hilfsgeräte hergestellt.

Résumé *(W)*.

On décrit une micro-méthode pour le dosage du soufre, du chlore et du brome dans les combinaisons organiques; elle consiste en une modification de la macro-méthode de *R. Kraus*, procédé au peroxyde de sodium; les résultats, là encore, sont satisfaisants. On a construit des appareils adaptés aux besoins de la méthode.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Deutschen Alpen-Universität, Innsbruck. Direktor: Prof. Dr. *L. Kofler*.

Zum mikrochemischen Nachweis von Aldehyden und Ketonen.

Von

D. Marković.

(Eingelangt am 14. März 1944.)

Vor kurzem gab *R. Opfer-Schaum* ein einfaches Mikroverfahren zum Nachweis flüchtiger Aldehyde und Ketone an.[1] Das Untersuchungsmaterial befindet sich in einem „Mikrobecher" und das Reagens als „hängender Tropfen" an einem darüberliegenden Objektträger (*Griebel*[2,3]). Als Reagens dient p-Nitrophenylhydrazin in essigsaurer Lösung. Die Identifizierung der im Hängetropfen erhaltenen p-Nitrophenylhydrazone erfolgt durch Bestimmung der *eutektischen Temperatur im Gemisch mit dem überschüssigen Reagens*, bzw. dem aus diesem durch Behandeln mit einer Aceton-Wasser-Mischung gewonnenen Acetonhydrazon.

Das Verfahren hat wesentliche Vorzüge auch gegenüber der von *R. Fischer*[4,5,6] angegebenen Verbesserung der *Griebel*schen Methode. *Fischer* benützte an Stelle der nicht immer eindeutigen Kristallform und -farbe zur Erkennung der p-Nitrophenylhydrazone die Bestimmung des Mikroschmelzpunktes nach vorherigem Waschen zwischen Objektträger und Deckglas. Er gelangt jedoch nach seinen eigenen Angaben nach dieser Arbeitsweise nicht immer zu einem scharf schmelzenden Präparat.

Die nach dem Verfahren von *R. Opfer-Schaum* erhaltenen eutektischen Temperaturen sind scharf und gut reproduzierbar. Darüber hinaus arbeitet es wesentlich schneller. Die Bestimmungen der eutektischen Temperaturen erfolgen nach *L.* u. *A. Kofler*[7,8] auf dem Mikroschmelz-

---

[1] *R. Opfer-Schaum*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. (im Druck).

[2] *C. Griebel*, Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **47**, 438 (1924).

[3] *C. Griebel* und *F. Weiß*, Mikrochem. **5**, 146 (1927).

[4] *R. Fischer*, Mikrochem. **18**, 123 (1933).

[5] *R. Fischer* und *A. Moor*, Mikrochem. **15**, 74 (1934).

[6] *R. Fischer* und *A. Moor*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **272**, 691 (1934).

[7] *L.* und *A. Kofler*, Angew. Chem. **58**, 434 (1940).

[8] *L. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. Beiheft Nr. 46 z. Z. Ver. dtsch. Chemiker (1942).

punktapparat. Schon bei 1%igem Anteil der einen Komponente läßt sich der Schmelzbeginn gut reproduzierbar bestimmen, wenn nicht Mischbarkeit der festen oder Nichtmischbarkeit der flüssigen Phasen vorliegt.

Größte Sicherheit der Identifizierung wird dadurch erreicht, daß man unter dem Mikroskop *den Mischschmelzpunkt von Gemischen bestimmen kann.*[9]

Für den vorliegenden Fall entwickelte ich eine schnelle und einfache Arbeitsweise. Es ist nicht notwendig, das p-Nitrophenylhydrazon des nachzuweisenden Aldehyds oder Ketons rein darzustellen. Es genügt, wie weiter unten beschrieben und wie in wenigen Minuten durchführbar ist, aus dem in Frage kommenden Aldehyd oder Keton ein Gemisch des Hydrazons mit dem Acetonhydrazon herzustellen. Von diesem gibt man etwas zu dem aus dem Untersuchungsmaterial erhaltenen Hydrazongemisch und bestimmt wieder den Schmelzbeginn. War das aus dem Untersuchungsmaterial erhaltene p-Nitrophenylhydrazon mit dem aus der Vergleichssubstanz gewonnenen identisch, so bleibt die eutektische Temperatur unverändert. War dies nicht der Fall, so liegt jetzt ein Dreistoffgemisch vor, dessen Schmelzbeginn, wie Tabelle II zeigt, wesentlich erniedrigt ist.

Arbeitsvorschrift.

Das auf flüchtige Aldehyde oder Ketone zu prüfende Material gibt man in ein Mikrobecherchen von etwa 1,5 bis 2 cm Höhe und 1 bis 1,5 cm Weite. Das Mikrobecherchen wird mit einem Objektträger bedeckt, an dem sich ein hängender Reagenstropfen befindet. Der „Hängetropfen" wird so vorbereitet, daß man auf den Objektträger einen Tropfen etwa 15%iger Essigsäure („pro analysi aldehydfrei") von etwa 3 mm Durchmesser bringt. In diesem Tropfen verreibt man mittels eines dünnen Glasstabes ein paar Kriställchen des p-Nitrophenylhydrazins, dessen Menge man so gestaltet, daß die Gesamtfläche ungefähr 1 bis 2 qmm ausmacht und ein Teil davon ungelöst bleibt. Das Mikrobecherchen mit dem Hängetropfen läßt man einige Zeit bei Zimmertemperatur oder — bei geringerer Flüchtigkeit der Substanz — bei etwa 40 bis 50° auf dem Heiztisch stehen. Dabei kann man die Bildung des Hydrazons im Hängetropfen mikroskopisch verfolgen. Wenn sich genug Reaktionsprodukt gebildet hat, nimmt man den Objektträger mit dem Reaktionsgut ab und tropft einen Tropfen einer Aceton-Wasser-Mischung (4:1) auf. Man reibt nun mit einem dünnen Glasstab so lange, bis sich das entstandene Reaktionsprodukt sowie auch die Kristalle des p-Nitrophenylhydrazins im Aceton vollständig gelöst haben und die beiden Hydrazone nach dem Verdunsten des überschüssigen Acetons wieder ausfallen. Um sicher zu sein, daß sich das ganze p-Nitrophenylhydrazin in seine Acetonverbindung

[9] *L. Kofler* und *M. Brandstätter*, Angew. Chem. 54, 322 (1941).

umgewandelt hat, tropft man ein zweites Mal einen Tropfen Aceton-Wasser-Mischung auf und verreibt wieder. Dann schiebt man den Kristallbrei mit einem etwa 0,5 cm breiten Streifen gehärteten Filtrierpapiers nicht zu dicht zusammen und saugt die überstehende Flüssigkeit möglichst vollständig ab. Da die Saugfähigkeit des gehärteten Filtrierpapiers gering ist, ist es zweckmäßig, den vollgesogenen Teil des Streifens mit einer scharfen Schere mehrmals glatt wegzuschneiden. Darauf legt man das Präparat auf den Heiztisch und trocknet bei 80 bis 100°. Man bestimmt nun die eutektische Temperatur.

Sollte die Essigsäure des Reagenstropfens verdunstet oder zu stark verdünnt sein, so muß sie vor der Acetonbehandlung ergänzt werden. Die Umwandlung in das Acetonhydrazon gelingt sonst nicht vollständig.

Die in der Tabelle I angegebenen Empfindlichkeiten wurden bei im Höchstfall 10 bis 15 Minuten langem Liegenlassen des Reagenstropfens über dem Untersuchungsmaterial bestimmt. Durch Verlängerung der Reaktionszeit sowie durch Verkleinerung des Reagenstropfens dürfte sich die Empfindlichkeit noch steigern lassen.

Tabelle I.

Aldehyd bzw. Keton	Fp. des p-Nitrophenylhydrazons	Eut. Temp. des p-Nitrophenylhydrazons mit Aceton-p-nitrophenylhydrazon	Empfindlichkeit in γ in 1 ml Wasser
Isobutylaldehyd....	132°	99°	50 γ
Crotonaldehyd	185°	124°	50 γ
Bourbonal.....	184—185°	129°	2 γ in 0,05 g Milchzucker
Acrolein[10]	162°	122°	5 γ
Diacetyl.....	229,5°	143°	10 γ
Acetophenon.....	184°	127°	20 γ

Die anderen untersuchten Aldehyde oder Ketone geben entweder mit p-Nitrophenylhydrazin überhaupt kein brauchbares Reaktionsprodukt oder es liegen die Schmelzpunkte ihrer p-Nitrophenylhydrazone unterhalb 100° und daher sind Verwechslungen mit den in der Tabelle genannten Aldehyden und Ketonen unmöglich. Nur tröpfchenförmige Reaktionsprodukte wurden erhalten beim n-Octylaldehyd, n-Nonylaldehyd, Methylisobutylketon, Pinakolin, Carvon und Menthon. Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Methylpropylketon, Äthyl-n-propylketon, p-Methylacetophenon, Monochloraceton, Monochloracetophenon und Monobromacetophenon gaben kein scharfes und gut reproduzierbares Eutektikum. Unterhalb 100° liegen die Schmelzpunkte der p-Nitrophenylhydrazone des n-Butylaldehyds, n-Valeraldehyds, Isovaleraldehyds,

[10] *R. Opfer-Schaum*, Mikrochem. **31**, 324 (1944).

Caprylaldehyds, Önanthols, Methylbutylketons, Methyl-n-hexylketons, Methylisohexylketons, Methyl-n-nonylketons und n-Methylheptenons.

Tabelle II.

Hydrazone	Eutektische Temperatur	
	binäre der Hydrazone mit Acetonhydrazon	ternäre der beiden Hydrazone mit Acetonhydrazon
Isobutylaldehyd- ...	99°	89°
Propionaldehyd-[11] ..	101°	
Formaldehyd-[11]	124°	110°
Crotonaldehyd-	124°	
Formaldehyd-[11]	124°	112°
Acetophenon-	127°	
Crotonaldehyd-	124°	116°
Acetophenon-	127°	
Bourbonal-	129°	125°
Piperonal-[11]	133°	

Ein Teil der hier, bzw. von *Opfer-Schaum*[11] bearbeiteten Aldehyde und Ketone weist ähnliche eutektische Temperaturen auf. Ist man im Besitz der betreffenden Aldehyde und Ketone, so kann man, wie schon oben erwähnt, mit Hilfe des Mischschmelzpunktes der Gemische in wenigen Minuten eine sichere Unterscheidung treffen. Man stellt sich aus der Vergleichssubstanz nach obiger Arbeitsvorschrift das Gemisch Hydrazon-Acetonhydrazon dar. Von diesem gibt man eine kleine Menge zu dem aus dem Untersuchungsmaterial erhaltenen Präparat, vermischt durch Hin- und Herschieben des Deckglases und bestimmt wieder den Schmelzbeginn. Waren der im Untersuchungsmaterial vorhandene Aldehyd oder das Keton und Vergleichspräparat identisch, so tritt keine Depression auf. War dies nicht der Fall, so liegt jetzt ein ternäres Gemisch vor, dessen eutektische Temperatur nun beobachtet wird. In Tabelle II sind die ternären eutektischen Temperaturen von Aldehyden und Ketonen zusammengestellt, deren binäre eutektische Temperaturen ähnliche Werte aufweisen. Wie die Tabelle zeigt, liegen ihre ternären eutektischen Temperaturen wesentlich tiefer, so daß eine Verwechslung bei der beschriebenen Arbeitsweise ausgeschlossen ist. Die ternären eutektischen Temperaturen bieten in manchen Fällen auch Anhaltspunkte, wenn es sich um den Nachweis zweier Aldehyde und Ketone nebeneinander handelt.

[11] *R. Opfer-Schaum*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. (im Druck).

Zusammenfassung.

Es wird ein von *R. Opfer-Schaum* angegebenes Mikroverfahren zum Nachweis flüchtiger Aldehyde und Ketone erweitert und auf den Nachweis von Diacetyl, Acetophenon, Bourbonal, Isobutylaldehyd und Crotonaldehyd ausgedehnt. Als Reagens dient p-Nitrophenylhydrazin in essigsaurer Lösung, das sich als „Hängetropfen" über dem Untersuchungsmaterial befindet. Die erhaltenen p-Nitrophenylhydrazone werden durch ihre eutektischen Temperaturen mit dem überschüssigen Reagens, bzw. dem aus diesem durch Behandeln mit einer Aceton-Wasser-Mischung erhaltenen Acetonhydrazon gekennzeichnet.

Größte Sicherheit des Nachweises erreicht man, wenn man in der gleichen Weise aus einer Vergleichssubstanz das Hydrazongemisch herstellt und dem aus dem Untersuchungsmaterial erhaltenen Hydrazongemisch beimengt. Ist der Aldehyd bzw. das Keton im Untersuchungsmaterial mit der Vergleichssubstanz identisch, so zeigt die Mischung eine unveränderte eutektische Temperatur. Im anderen Fall wird die eutektische Temperatur deutlich erniedrigt.

Résumé *(W)*.

L'auteur étend un procédé microchimique indiqué par *R. Opfer-Schaum* pour l'identification d'aldéhydes et de cétones volatils à la recherche du diacétyle, de l'acétophénone, du bourbonal, de l'isobutylaldéhyde et du crotonaldéhyde. Comme réactif, on emploie la p-nitrophénylhydrazine en solution acétique; la réaction s'effectue en exposant une goutte du réactif en dessus de la substance à analyser. On caractérise les p-nitrophénylhydrazones obtenues en déterminant leurs températures eutectiques (eutectiques dues à l'excès de réactif, ou fournis par l'acétonehydrazone produite par traitement de l'excès de réactif par un mélange acétone-eau).

On arrive à de meilleurs résultats, si l'on fait de la même façon l'hydrazone d'une substance de contrôle que l'on ajoute à l'hydrazone obtenue avec la substance à analyser. Si l'aldéhyde ou la cétone de contrôle est identique à celle de la substance à analyser, la température eutectique du mélange ne diffère pas. Si les deux substances (substance de contrôle et substance à analyser) diffèrent, la température eutectique sera nettement abaissée.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität in Graz.
Direktor: Prof. Dr. *Hans Lieb.*

Die oxydimetrische Bestimmung des Ammoniaks.

II. Mitteilung.

Die Bestimmung kleiner Ammoniakmengen mit Cer(IV)-sulfatlösung.

Von
Wilhelm Hurka und Gertraud Hurka.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. März 1944.)

Das vorsichtige Auflösen des $(NH_4)_2$ Me $[Co(NO_2)_6]$ (A) erfordert eine gewisse Zeit, die eine unwillkommene Verlängerung unserer Methode bedeutet. Schon bei der Ausarbeitung des manganometrischen Verfahrens[1] waren wir uns dessen bewußt und versuchten durch Verwendung von Cer(IV)-sulfat in Schwefelsäure, an Stelle von Kaliumpermanganat, die Auflösungszeit abzukürzen. Dies mißlang uns damals, obwohl schon mehrere Autoren den ohne Silberzusatz ausgefällten Niederschlag unter Anwendung von Cer(IV)-salzlösung aufgelöst hatten. Wir haben dann die Auflösung des (A) mit Cer(IV)-sulfat wieder aufgegriffen und können jetzt über die Erfolge mit diesem Verfahren berichten. Die Auflösung des Niederschlages (A) mit Cer(IV)-salzlösungen, der bei Anwesenheit von Silberionen gefällt wird, wurde von uns das erstemal versucht. Bevor wir auf das eigentliche Verfahren eingehen, müssen wir uns mit der Zusammensetzung des Kaliumniederschlages genauer auseinandersetzen.

Die Zusammensetzung des Kaliumniederschlages.

Fällt man Kaliumsalzlösungen mit Natriumhexanitrokobalt(III)-at, so erhält man keineswegs Niederschläge konstanter Zusammensetzung. Diese Beobachtung ist in der Literatur schon des öfteren niedergelegt

[1] *W. Hurka* und *I. Ruždić*, Mikrochem. **31**, 9 (1943). — *I. Ruždić* und *W. Hurka*, Biochem. Z. **316**, 38 (1943).

worden. Wir können dieses Verhalten ebenfalls bestätigen. Selbst bei strengster Einhaltung der gleichen Bedingungen ist eine Konstanz des Niederschlages nicht immer zu erzielen. Wohl lassen sich innerhalb einer Serie von Kaliumbestimmungen, die man am selben Tage ansetzt, Fällungen erhalten, die untereinander eine ziemlich konstante Zusammensetzung besitzen. Doch können auch schon unter diesen Umständen Störungen vorkommen. Vergleicht man sie aber mit Serien, die am nächsten Tage unter den gleichen Bedingungen angesetzt wurden, so ergeben sich oft erstaunlich große Abweichungen.

Als Ausgangspunkt für unsere Betrachtung wollen wir die Zusammensetzung der Kaliumfällung mit der Formel $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ annehmen. Die Reaktion mit Cer(IV)-sulfat ergibt sich dann nach der Reaktionsgleichung wie folgt:

$$K_2Na[Co(NO_2)_6] + 12\,Ce(SO_4)_2 + 6\,H_2O = 12\,Ce^{\cdots} + Co^{\cdots} + 2\,K^{\cdot} + \\ + Na^{\cdot} + 6\,NO_3' + 24\,SO_4'' + 12\,H^{\cdot}.$$

Auf Grund des Verbrauches an Ladungen für 1 Grammäquivalent Kalium werden demnach für 78,19 mg Kalium 12 ml einer 1 n-Cer(IV)-lösung verbraucht, für 1 ml also 6,516 mg. Da wir mit 0,01 n-Lösung arbeiten, entspricht 1 ml 65,16 γ Kalium. Die Fällung hat aber keinesfalls immer diese Zusammensetzung, sondern kann innerhalb weiter Grenzen schwanken. *K. K. Gedroiz*[2] stellt folgende Formel auf: $KNa_2[Co(NO_2)_6]$. Man würde für 1 ml 0,01 n-Maßlösung einen Faktor von 32,58 γ errechnen. *H. Biltz*[2] findet als Zusammensetzung $K_3[Co(NO_2)_6]$; als Faktor für 1 ml 0,01 n-Maßlösung ergibt sich 97,74 γ Kalium. *G. Jander* und *H. Faber*[2] stellen $K_3[Co(NO_2)_6]\cdot Na_3[Co(NO_2)_6]$ als Formel für den Niederschlag auf. Bedingung ist, daß die Fällung des Kaliums in einer mit Natriumchlorid gesättigten Lösung vor sich geht. Daraus ergibt sich als Faktor für eine 0,01 n-Maßlösung 48,87 γ. *J. Tischer*[2] findet für das Natrium höhere Werte, als der Formel $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ entspricht. Nach *W. Selke*[2] ist die Zusammensetzung des Niederschlages bei verschiedenen Kaliumkonzentrationen nicht einheitlich. *A. Kawe*[2] selbst stellt in seiner Arbeit fest, daß die Zusammensetzung des Niederschlages von der Formel $K_2Na[Co(NO_2)_6]\cdot H_2O$ nicht abweicht. Es würde also nach *Kawe* 1 ml 0,01 n-Maßlösung 65,16 γ Kalium entsprechen.

Dieser Ansicht können wir uns nur bedingt anschließen. Wir gewinnen aus den Ergebnissen der vorher genannten Autoren und aus den sogleich zu erörternden eigenen Untersuchungen die Ansicht, daß der Niederschlag nicht konstant zusammengesetzt ist und nur, wenn bestimmte minimale Konzentrationen an Kalium vorhanden sind, der Formel

[2] Durch *A. Kawe*, Z. analyt. Chem. **115**, 385 (1939).

$K_2Na[Co(NO_2)_6]$ entspricht. Dabei wollen wir diese Angaben nur auf das von uns experimentell untersuchte Gebiet beziehen. Die von uns bestimmten Kaliummengen bewegen sich zwischen 11,5 und 195,5 γ.

Für unsere Untersuchungen verwenden wir Kaliumchlorid „p. a. Merck". Dieses Präparat wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann im Wägegläschen eingewogen. Wir haben 0,74553 g auf der Mikrowaage genau eingewogen und diese Menge in einen geeichten, 100 ml fassenden Meßkolben eingebracht und mit doppelt destilliertem, ammoniakfreiem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Auf diese Weise erhielten wir eine 0,1 n-Kaliumchloridlösung. 1 ml enthält 3,906 mg Kaliumionen. Diese Lösung wurde als Stammlösung 0 bezeichnet. Durch Verdünnen von 5 ml dieser Lösung auf 100 ml stellen wir die Stammlösung A, bzw. durch Verdünnen von 20 ml auf 100 ml die Stammlösung A_1 her. A enthält daher in 1 ml 195,5 γ Kaliumionen, A_1 in 1 ml 782,0 γ Kaliumionen. Nach der von uns eingeschlagenen Methodik wird dann durch Verdünnen bei der Fällung der ursprüngliche Kaliumgehalt entweder auf die Hälfte oder auf ein Viertel vermindert. Es wurden also bei Verwendung der Stammlösung A 48,9 γ bzw. 97,8 γ und bei der Stammlösung A_1 195,5 γ (hier wurde stets auf ein Viertel verdünnt) Kalium gefällt.

Die Tabelle I gibt eine Übersicht über die für 48,9 γ, 97,8 γ und 195,5 γ Kalium/ml verbrauchten Milliliter 0,01 n-Kaliumpermanganat bzw. Cer(IV)-sulfat und die sich daraus ergebenden Kaliumfaktoren. Die mit Kaliumpermanganat durchgeführten Serien tragen zur Seriennummer noch den Buchstaben K, die mit Cer(IV)-sulfat durchgeführten den Buchstaben C zusätzlich.

Für die Entscheidung, welcher Kaliumfaktor (Kaliummenge, die 1 ml 0,01 n-Maßlösung entspricht) für die Berechnung der Analyse angewandt werden muß, bzw. welche Formel der Niederschlag hat, sind die Aufzeichnungen der Tabelle I und der Abb. 1 maßgebend. Während sich bei der Tabelle im allgemeinen eine nähere Besprechung erübrigt, ist diese bei der Abb. 1 erforderlich. In dieser sind auf der Abszisse die Formeln nach ihrem Kaliumgehalt steigend angeordnet. R bedeutet $Co(NO_2)_6$. Die Formeln wurden weiter oben näher beleuchtet. Auf der Ordinate trugen wir die diesen Formeln entsprechenden Kaliummengen in γ auf. Verbindet man die daraus erhaltenen 4 Punkte (da 4 Formeln aufgestellt wurden), so müssen alle möglichen Zusammensetzungen des Niederschlages auf dieser Geraden liegen. Finden wir z. B. im Experiment für 1 ml 0,01 n-Maßlösung einen Wert von 48,27 γ Kalium/ml, so sucht man diesen Wert auf der Ordinate auf und schneidet mit einer durch diesen Punkt gelegten Horizontalen die Gerade. Von diesem Schnittpunkt lotet man auf die Abszisse herab und sieht, daß diesem Wert eine Formel $K_{1,5}Na_{1,5}Co(NO_2)_6$ entspricht. Dies ist eine vereinfachte

Tabelle I.

1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
9. 4. 43	0 C 1	2,09	97,8	46,79	11. 1. 44	VII C 1	1,139	48,9	42,93
	0 C 2	2,11		46,35		VII C 2	1,128		44,36
	0 C 3	2,11		46,35		VII C 3	1,169		41,83
	0 C 4*	1,86		53,81		VII C 4	1,133		43,16
9. 4. 43	0 K 1	2,321	97,8	42,14	12. 1. 44	VIII C 1	0,960	48,9	50,94
	0 K 2	2,332		41,94		VIII C 2	0,962		50,83
	0 K 3*	1,968		49,69		VIII C 3	0,957		51,10
	0 K 4	2,342		42,73		VIII C 4	—		—
12. 5. 43	I K 1	1,755	97,8	55,73	13. 1. 44	IX C 1	0,963	48,9	50,78
	I K 2	1,777		55,04		IX C 2	1,092		44,78
	I K 3	1,805		54,18		IX C 3	1,113		43,94
13. 5. 43	I C 1	1,650	97,8	59,27		IX C 4	1,013		48,27
	I C 2	1,647		59,38	14. 1. 44	X C 1	1,069	48,9	45,74
	I C 3	1,641		59,60		X C 2	1,042		46,93
19. 8. 43	II C 1	1,56	97,8	62,69		X C 3	1,070		45,70
	II C 2	1,58		61,90		X C 4	1,030		47,48
	II C 3	—		—	19. 1. 44	XI C 1	0,953	48,9	51,31
26. 8. 43	III C 1	1,45	97,8	67,45		XI C 2	0,993		49,24
	III C 2	1,63		60,00		XI C 3	1,003		48,75
	III C 3	1,47		66,53		XI C 4	0,992		49,29
	III C 4	1,43		68,39	2. 2. 44	XII C 1	2,88	195,5	67,88
3. 12. 43	IV C 1	0,93	48,9	52,58		XII C 2	2,98		65,60
	IV C 2	0,83		58,92		XII C 3	2,99		65,39
	IV C 3	0,80		61,13		XII C 4	3,03		64,52
	IV C 4	0,82		59,64	3. 2. 44	XIII C 1	2,82	195,5	69,33
10. 12. 43	V C 1	1,69	48,9	57,87		XIII C 2	2,75		72,75
	V C 2	1,68		58,21		XIII C 3	2,83		69,08
	V C 3	1,67		58,56		XIII C 4	2,87		68,12
	V C 4	—		—	4. 2. 44	XIV C 1	2,98	195,5	65,60
15. 12. 43	VI C 1	0,90	48,9	54,33		XIV C 2	3,00		65,17
	VI C 2	0,94		52,02		XIV C 3	2,92		66,95
	VI C 3	0,94		52,02		XIV C 4	—		—
	VI C 4	0,85		57,53	11. 2. 44	XV C 1	2,917	195,5	67,02
	VI C 5	0,93		52,58		XV C 2	2,821		69,30
	VI C 6	0,96		50,94		XV C 3	2,899		67,44
	VI C 7	0,94		52,02		XV C 4	2,958		66,09
	VI C 8	0,93		52,58					

Legende zum K-Faktor.

1. Datum.
2. Serie.
3. K-Verbrauch in Milliliter 0,01 n-Maßlösung.
4. Gefälltes Kalium in γ.
5. Kaliumfaktor.

* Bestimmung wurde ausgeschlossen.

Schreibart der von *G. Jander* und *H. Faber* aufgestellten Formel $K_3[Co(NO_2)_6] \cdot Na_3[Co(NO_2)_6]$. Schneidet man auf dieser Geraden Werte ab, die zwischen 42 γ/ml und 58 γ/ml liegen, so erhält man das Rechteck I. Es umfaßt 39 Kaliumbestimmungen. Sie lassen sich rechnerisch am besten erfassen, wenn man für sie die von *Jander* und *Faber* aufgestellte Formel verwendet. Daraus ergibt sich, daß 1 ml 0,01 n-Cer(IV)-sulfatlösung einen Gegenwert von 48,87 γ Kalium besitzt. Schneidet man auf der Geraden ein zweites Rechteck (II) zwischen 55 und 75 γ/ml Kalium ab, so liegen in diesem 28 Kaliumwerte. Sie lassen sich am besten nach der allgemein angenommenen Formel $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ berechnen. 1 ml 0,01 n-Cer(IV)-sulfat-(0,01 n-Kaliumpermanganat-) Lösung ergibt dann einen Gegenwert von 65,16 γ Kalium.

Betrachtet man die Tabelle I, so sieht man, daß von 54 Kaliumbestimmungen, wobei Mengen von 97,8 bzw. 48,9 γ Kalium/ml gefällt wurden, 40 in das Rechteck I fallen: ein eindeutiger Beweis, daß bei diesen Kaliummengen keinesfalls der Faktor 65,16 angewendet werden darf. Noch deutlicher sieht man aus dieser Tabelle, daß von 11 Kaliumbestimmungen, bei denen Mengen von 195,5 γ/ml gefällt werden, alle 11 in das Rechteck II fallen. Diese Werte zeigen dazu nur eine kleine Abweichung von dem theoretisch geforderten Wert von 65,16. Diese ist namentlich bei den Serien XII und XIV sehr gering. Man sieht aber, daß auch hier noch Schwankungen in der Zusammensetzung des Niederschlages vorkommen können. Dies zeigt die Serie XIII. Auf Grund dieser Untersuchungen kann gesagt werden, daß bei Kaliummengen, die um 200 γ/ml liegen, der Faktor 65,16 zur Berechnung angewendet werden kann. Bei kleineren Mengen, z. B. von 97,8 γ Kalium, muß der Faktor 48,87 angewendet werden. Wegen der in diesem Gebiete großen Schwankungen in der Zusammensetzung des Niederschlages müssen aber bei genauen Messungen immer mindestens 4 Kontrollwerte mit bekannten Kaliummengen angesetzt werden, damit man den Faktor überprüfen kann.

Die Abb. 2 zeigt die Schwankungen in der Zusammensetzung des Niederschlages, ausgedrückt in Milliliter 0,01 n-Maßlösung. Gefällt wurden stets 48,9 γ Kalium. Auf der Abszisse sind in gleichen Abständen jeweils die Untersuchungstage aufgetragen, auf der Ordinate die für 48,9 γ Kaliumionen verbrauchte Menge an 0,01 n-Cer(IV)-sulfatlösung. Die Abbildung zeigt, daß bei gleichen Mengen an Kaliumionen der Verbrauch an 0,01 n-Cer(IV)-sulfatlösung an einzelnen Tagen recht bedenkliche Schwankungen aufweisen kann. Die maximalen Schwankungen betragen $\pm 15\%$. Doch sieht man, daß innerhalb derselben Serien die Schwankungen mitunter sehr kleine Werte annehmen können. Aus der Tabelle I und dieser Abbildung sieht man, daß man bei jeder Kaliumbestimmung täglich den Faktor bestimmen muß, sobald die zur Fällung gelangende

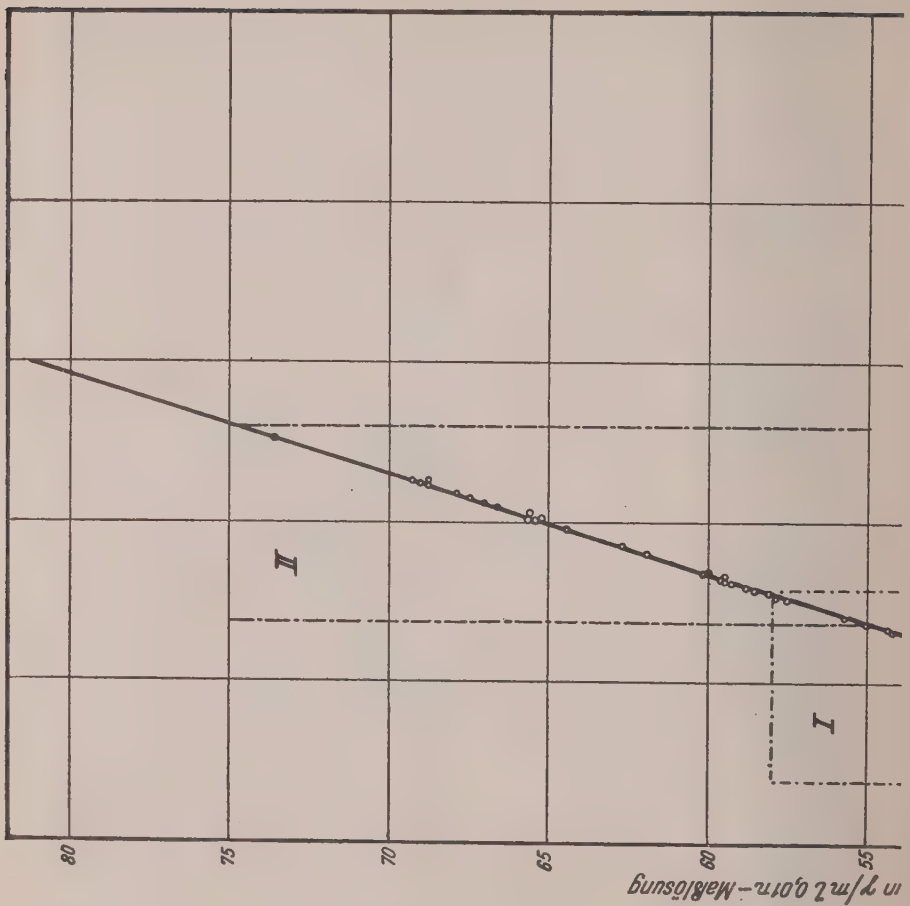
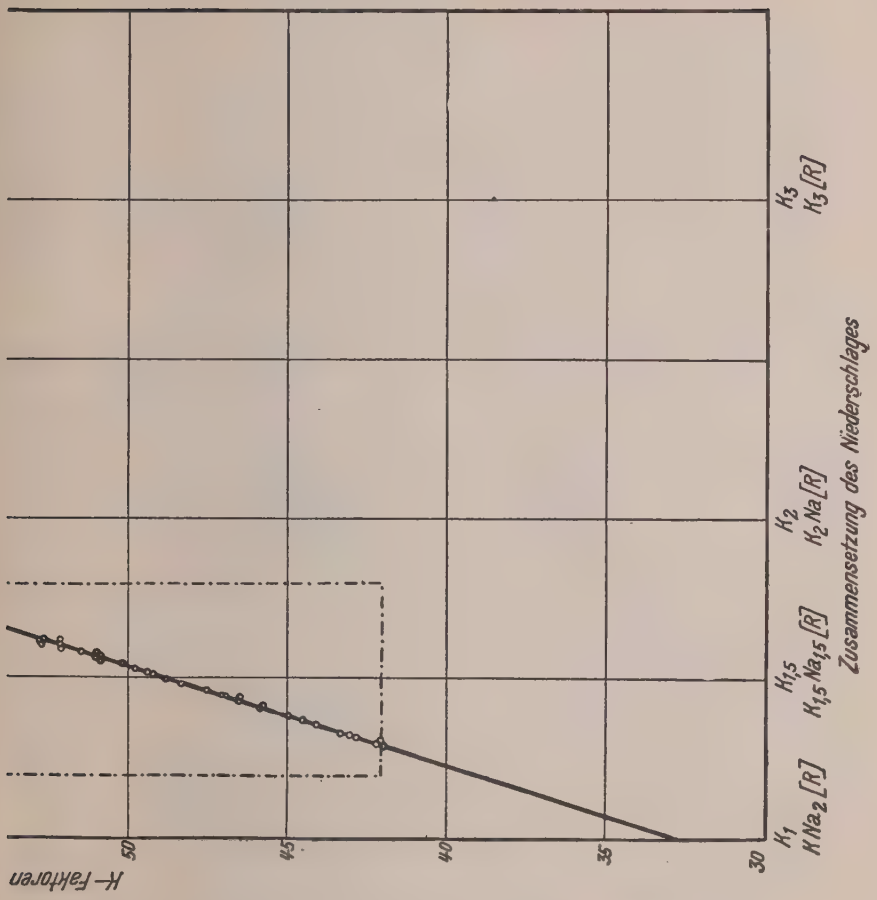


Abb. 1.

Menge an Kaliumionen in die von uns untersuchte Größenordnung fällt. Diese Tatsache haben wir schon in der ersten Mitteilung angegeben. Dabei müssen mindestens 4 Bestimmungen durchgeführt werden. Nur bei genauer Übereinstimmung kann man mit den erhaltenen Werten weiter arbeiten.

Die Bestimmung des Ammoniaks mit Cer(IV)-sulfatlösung.

Immer wieder ergab es sich, schon bei der manganometrischen Methode und dann bei der Bestimmung mit Cer(IV)-sulfat, daß innerhalb der Serien einzelne Werte herausfielen, ja daß ganze Serien unbrauchbare



Resultate ergaben. Die Beurteilung wurde noch dadurch erschwert, daß die herausfallenden Serien manchmal in allen Werten untereinander innerhalb der Meßfehler übereinstimmten. Es gelang uns durch die Einführung neuer Vorsichtsmaßnahmen, diese Fehler zu vermindern, aber nicht ganz aufzuheben.

Der Experimentierraum: Während wir bei den Versuchen, aus denen die erste Mitteilung hervorging, in einem analytischen Laboratorium arbeiteten, in dem die üblichen Reagenziensätze, Bunsenbrenner, Abzüge, Dampfheizung, kurz die normale Einrichtung vorhanden war, wurden die Arbeiten dieser Mitteilung zum Teil in einen gesonderten

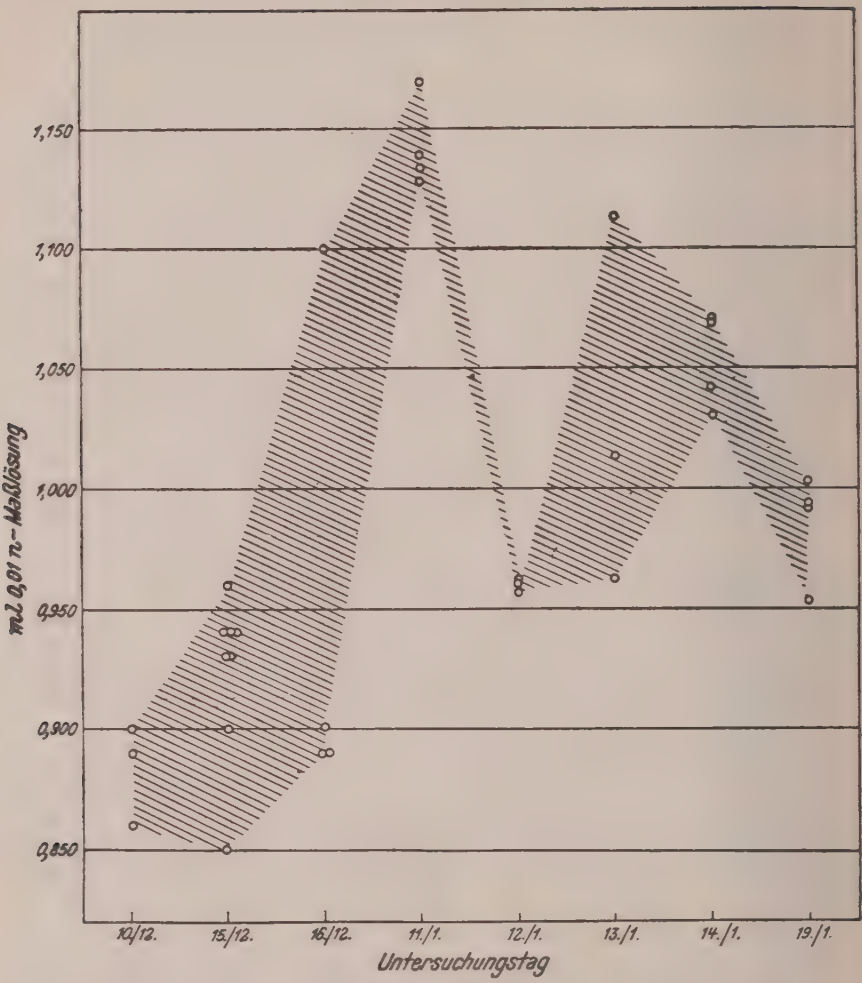


Abb. 2.

Raum verlegt. Dieser Raum ist von den allgemeinen Arbeitsräumen durch zwei Türen getrennt. Die Beheizung geschieht durch einen Kachelofen mit möglichst staubfreier Kohle. Die Herausnahme der Asche erfolgt besonders vorsichtig. Im ganzen Zimmer befindet sich nur ein Bunsenbrenner. An Reagenzien sind nur die für diese Arbeiten erforderlichen vorhanden. Die Aufzählung der Reagenzien erfolgt in dem Abschnitt Methodik. Staubentwicklung wird in jeder nur möglichen Weise eingeschränkt. Weiter muß peinliche „Ammoniak-Asepsis" betrieben werden.

Reagenzien und Geräte.

1. *Das doppelt destillierte Wasser.* Die erste Destillation geschieht in der üblichen Weise. Bei der zweiten Destillation wird der Kolbeninhalt mit etwas konz. Schwefelsäure angesäuert und mit Kaliumpermanganat gerade angefärbt. Nachdem 20 l doppelt destilliertes Wasser der Apparatur entnommen wurden, wird diese vollkommen zerlegt, gereinigt und frisch beschickt. Das doppelt destillierte Wasser muß immer frisch bereitet werden und es bleibt nicht länger als zwei Tage stehen. Das auf diese Weise erzeugte Wasser ist praktisch ammoniakfrei.

2. *Kobalt(III)-Reagens.* Man löst a) 60 g Natriumnitrit „p. a." in 90 ml Wasser; b) 12,5 g Kobalt(III)-nitrat in 25 ml Wasser und 6,25 g Eisessig. Beide Lösungen werden eisgekühlt. Man versetzt die Gesamtmenge der Lösung b unter Eiskühlung in einer Waschflasche mit 105 ml der Lösung a. Man leitet Luft durch, bis alle nitrosen Gase entwichen sind. Vor die Waschflasche die das Reagens enthält, werden noch insgesamt 3 Waschflaschen und eine Watteschicht geschaltet. Die Luft durchströmt zunächst eine Watteschicht von etwa 20 mm Länge und dann 3 Waschflaschen, die mit etwa 1 n-Schwefelsäure gefüllt sind. Die 3. Waschflasche steht ebenfalls im Eis. Gegenüber den früheren Versuchen stellen wir jetzt nur mehr die Hälfte der Reagensmenge dar und brauchen diese innerhalb 4 bis 5 Tagen auf. Das Reagens steht immer in einem Becherglas, das mit Eis gefüllt ist.

3. *Silbernitrat 5%ig;* 4. *Äthanol 96%ig;* 5. *Äthanol 50%ig;* 6. *Cer(IV)-sulfatlösung* in Schwefelsäure. 10 g fein zerriebenes Cer(IV)-sulfat werden in etwa 100 ml Wasser suspendiert und durch Zusatz von 30 ml konz. Schwefelsäure, gegebenenfalls unter leichtem Erwärmen, in Lösung gebracht und mit Wasser auf etwa 750 ml verdünnt. Mit 2 ml dieser Lösung bestimmt man den Verbrauch an Thiosulfat.[3] Das käufliche Cer(IV)-sulfat ist häufig mit Essigsäure — kenntlich am Geruch — verunreinigt und muß von dieser befreit werden. Zu diesem Zwecke wird mit dem fein zerriebenen Präparat der Boden eines breiten Erlenmeyerkolbens (der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen ist) in nicht zu hoher und dicker Schicht beschickt und bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruches Luft, die durch eine Schwefelsäurewaschflasche geführt ist, durchgesaugt. Zur Beschleunigung des Prozesses wird der Kolben in ein siedendes Wasserbad gestellt. 7. *10%iges Kaliumjodid.* 8. *Thiosulfat 0,01 n.* 9. *0,1%ige Stärke.* 10. *Kaliumchlorid 0,01 n.* 11. *Ammoniumchlorid.* Ein Präparat „p. a. Merck" wird sublimiert und dann eingewogen.

Bezüglich der Reinigung der Zentrifugengläser, des Absaughakens und des Glasquirls verweisen wir auf die erste Mitteilung.

Ausführung.

Die Tabelle II gibt die verwendeten Stammlösungen an, die Tabelle III die durchgeführten Kaliumserien, die Tabelle IV die Ammoniakserien und die Tabelle V die Ammoniumchloridmengen, die untersucht wurden.

Man pipettiert 1 ml der Stammlösung A oder A_1 (A_1 wird bei manchen Serien mit dem gleichen Volumen H_2O auf die Hälfte verdünnt, siehe

[3] Nach *F. Rappaport*, Mikrochemie des Blutes. Wien-Leipzig 1935. S. 67 und 68.

Tabelle II. Stammlösungen.

Serie	Menge in ml	NH_3/ml in γ	K-Ionen/ml in γ	Herstellung
0	100	—	3909,6	0,74553 g KCl in 100 ml H_2O
00	100	170,3	—	0,5350 g NH_4Cl in 100 ml H_2O (Berechnung als NH_3)
A	100	—	195,5	5 ml 0 auf 100 auffüllen
A_1	100	—	782,0	20 ml 0 auf 100 auffüllen
B	100	85,(2)	—	5 ml 00 auf 100 auffüllen
B_1	100	8,5	—	10 ml B auf 100 auffüllen
C	10	42,6	97,8	5 ml A + 5 ml B
C_1	10	4,2	97,8	5 ml A + 5 ml B_1
D	15	56,8	65,1	5 ml A + 10 ml B
E	20	63,9	48,9	5 ml A + 15 ml B
F	15	28,4	130,3	10 ml A + 5 ml B
G	12	14,2	162,9	10 ml A + 2 ml B
H	17	7,5	23,0	2 ml A + 15 ml B

Tabelle II) und 1 ml der auf Ammoniak zu untersuchenden Lösung in ein Reagensglas und mischt durch. Von dieser Mischung gibt man 1 ml in ein Spitzröhrchen, fügt 6 ml H_2O und 1 ml 5%iges Silbernitrat zu und mischt neuerlich: Man läßt eine Stunde stehen und zentrifugiert dann. 4 ml des Zentrifugates, die 0,25 ml der untersuchten Lösung enthalten, werden unter Eiskühlung mit 1 ml 96%igem Äthanol und dann

Tabelle III. Kaliumserien.

I	1 ml A + 6 H_2O + 1 $AgNO_3$	97,8 γ
II	1 ml A_1 verd.* + 6 H_2O + 1 $AgNO_3$	195,5 γ
III	1 ml A verd. + 6 H_2O + 1 $AgNO_3$	48,9 γ

tropfenweise mit 2 ml Kobaltreagens versetzt. Man überschichtet nun vorsichtig mit 2 ml Wasser. Das Wasser läßt man bei diesem Vorgang tropfenweise an der Wand herabfließen. Diese 2 ml müssen *zumindest* klar sein. Bei einiger Übung ist die Wasserschicht auch farblos. Man läßt 3 Stunden im Eisschrank stehen. Nun wird mindestens 15 Minuten bei 3000 bis 4000 Umdrehungen/Minute zentrifugiert und dann die überstehende Flüssigkeit mit dem Saughaken *langsam* abgehebert. Der Niederschlag wird mit 50%igem eisgekühltem Äthanol gewaschen. Die Waschoperation wird noch zweimal wiederholt. Nach dem Waschen werden die Röhrchen in ein elektrisch beheiztes Wasserbad mit automatischer Regelung eingesetzt und bei einer Temperatur von 37° (± 2) in demselben Raum staubfrei über Nacht getrocknet.

* 1 ml A bzw. A_1 verd. bedeutet, daß eine Mischung aus gleichen Raumteilen A bzw. A_1 mit Wasser zur Fällung verwendet wurde.

Tabelle IV. Serien.

Serie		Gefällte Mengen	
		NH_3	K
		in γ	
I	1 ml A + 6 H_2O + 1 ml $AgNO_3$ ...	—	97,8
II	1 ml C + 6 H_2O + 1 ml $AgNO_3$ ...	21,2	48,9
III	1 ml D + 6 H_2O + 1 ml $AgNO_3$ ...	28,4	32,5
IV	1 ml E + 6 H_2O + 1 ml $AgNO_3$ ...	31,9	24,4
V	1 ml C_1 + 6 H_2O + 1 ml $AgNO_3$ ...	2,1	48,9
VI	1 ml F + 6 H_2O + 1 ml $AgNO_3$ ...	14,2	65,1
VII	1 ml G + 6 H_2O + 1 ml $AgNO_3$ ...	7,1	81,5
VIII	1 ml H + 6 H_2O + 1 ml $AgNO_3$ ...	3,7	11,5
IX		19,1	48,9
X		17,0	48,9
XI		14,9	48,9
XII		12,8	48,9
XIII		10,7	48,9
XIV		8,6	48,9
XV		6,5	48,9
XVI		4,4	48,9

Die Titration wird nun mit der Cer(IV)-sulfatlösung durchgeführt. Zu dem vollkommen trockenen Niederschlag fügt man je nach dessen Menge 1 bis 2 ml Cer(IV)-sulfatlösung. Darauf stellt man die Röhrchen in ein Becherglas mit siedendem Wasser und beläßt sie bei dieser Temperatur, bis sich der Niederschlag gelöst hat. Dies dauert etwa 2 Minuten. An der Wand haftende Niederschlagsmengen werden durch vorsichtiges Benetzen der Wand mit dem Cer(IV)-sulfat gelöst. Das Röhrchen wird abgekühlt. Man setzt 0,2 ml einer 10%igen Kaliumjodidlösung zu, titriert mit 0,01 n-Thiosulfat bis zur blaßgelben Farbe, setzt 3 Tropfen einer 0,1%igen Stärke hinzu und führt die Titration zu Ende. Am Endpunkt der Titration ist die Lösung trüb.

Tabelle V. Serien.

Serie	Einwaage NH_4Cl in mg	Gefälltes NH_3 in γ
I E	1,862	1,48
II E	3,696	2,94
III E	6,240	4,96
IV E	12,554	10,00
V E	25,171	19,49
VI E	37,734	30,03
VII E	62,797	49,98
VIII E	87,871	69,94

Wiedergewinnung des Ammoniaks.

Für die Bestimmung von Kalium und Ammoniak nebeneinander interessierte die Frage, ob es möglich sei, das im Niederschlag vorhandene Ammoniak wieder zu gewinnen. Dies war uns bei der permanganatometrischen Bestimmung bereits gelungen. Wir sind dabei in der Weise vorgegangen, daß wir nach beendeter Titration das Ammoniak abdestillierten und dieses photometrisch bestimmten. Für die Destillation des Ammoniaks verwendeten wir den Apparat nach *Wagner* und *Parnaß*.[4]

Blindwert: Zunächst muß der Blindwert der Apparatur bestimmt werden. Man destilliert 50 ml Wasser in die mit 5 ml etwa 0,01 n-Salzsäure beschickte Vorlage, spült diese in einen 100 ml fassenden Meßkolben aus, füllt bis zur Marke auf und setzt 2 ml *Neßler*-Reagens zu. Nach einer Wartezeit von 10 Minuten mißt man mit dem Filter S 43 gegen eine Vergleichslösung, die man sich aus 100 ml doppelt destilliertem Wasser und 2 ml *Neßler*-Reagens hergestellt hat. Der Blindwert muß etwa 98% (Extinktion 0,01) betragen. Manchmal wird dieser Wert erst nach langwierigem Ausdämpfen der Apparatur erreicht. Dieses Ausdämpfen kann mitunter eine Woche dauern. Z. B. mußten wir bei Anwendung eines neuen Schlauchstückes etwa 40 l Wasser durch die Apparatur treiben, bis der Blindwert von 98% erreicht war. In mehreren aufeinanderfolgenden Bestimmungen darf sich der Blindwert nicht ändern. Erst dann kann die Apparatur zur Ammoniakbestimmung herangezogen werden. Für die stufenphotometrische Erfassung des Ammoniaks ist es jedoch erforderlich, auch denjenigen Anteil der perzentuellen Lichtschwächung zu bestimmen, der dem Kaliumniederschlag entspricht. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß dieser von der zugesetzten Kaliummenge abhängt, wurden diese Versuche erfolgreich nur mit konstanten Kaliummengen durchgeführt. Kleine Abweichungen der Kaliummengen nach unten und nach oben bewirken allerdings keine ins Gewicht fallenden Änderungen des Kaliumblindwertes. Trotz Bemühungen, diesen Kaliumblindwert bei Anwendung einer bestimmten Menge Kalium auf $\pm 1\%$ reproduzierbar zu gestalten, gelang dies nicht. Immer wieder streuten die Werte, so daß wir schließlich dazu übergingen, diesen Kaliumblindwert aus einer Kurve zu ermitteln. Wir verwendeten hierfür sieben verschiedene Ammoniakmengen. In 1 ml Lösung wurden, als Ammoniak berechnet, 3, 5, 10, 20, 30, 50 und 70 γ gefällt. Die Kaliummenge hielten wir konstant auf 195,5 γ. Trägt man in einem Koordinatensystem auf der Abszisse die γ Ammoniak und auf der Ordinate die Extinktionen auf, so erhält man die in Abb. 3 wiedergegebenen Kurven. Man sieht, daß von 70 γ bis herab zu 10 γ Ammoniak die Beziehung Ammoniak/Extinktion durch eine Gerade dargestellt wird. Unter 10 γ geht die Gerade

[4] In der Ausführung der Firma P. Haack, Wien.

in einen flachen Kurvenzug über. Bei 10 γ beginnt daher das Gebiet, in dem die Messungen unsicher bzw. unmöglich werden. Würde man die Gerade gegen die Ordinate hin verlängern, so müßte der Schnittpunkt den Blindwert ergeben. Dies ist aber nicht der Fall, da bereits oberhalb des Schnittpunktes der in Abb. 3 dünn gezeichneten Geraden mit der Ordinate die von uns experimentell ermittelte Kurve die Ordinate schneidet. Dieser Schnittpunkt stimmt auch mit dem praktisch ermittelten Blindwert gut überein.

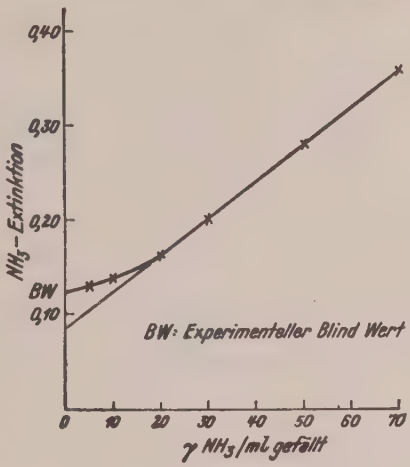


Abb. 3.

Daraus geht hervor, daß mit diesem Verfahren prinzipiell die Möglichkeit besteht, Kalium neben Ammoniak zu bestimmen. Bedingung ist, daß die Kaliummengen nur wenig von den Mengen abweichen, die bei der Kaliumblindwert-Bestimmung zugesetzt wurden. Dies läßt sich jedoch durch eine erste, angenäherte Bestimmung ohne weiteres feststellen.

Die Zusammensetzung des Ammoniakniederschlages.

Während über die Zusammensetzung des Kaliumniederschlages bereits eine umfangreiche Literatur besteht, ist über die Zusammensetzung des Ammoniakniederschlages nichts bekannt. Wir haben, in der gleichen Weise wie in Abb. 1, in Abb. 4 eine Darstellung gewählt, die die Diskussion von 4 Formeln gestattet. Zur Erörterung kommen folgende Formeln: $(NH_4)Me_2[R]$; $(NH_4)_3[R] \cdot Me_3[R]$; $(NH_4)_2Me[R]$ und $(NH_4)_3[R]$. Me kann Natrium oder Kalium bedeuten; R ist $Co(NO_2)_6$. Den einzelnen Formeln entsprechen für den Milliliterverbrauch an 0,01 n-Maßlösung [Cer(IV)-sulfat oder Kaliumpermanganat] folgende Ammoniakmengen: 14,2; 21,3; 28,4 und 42,6 γ. Betrachtet man die Abb. 4, so sieht man eine Häufungsstelle, die bei etwa 18 γ Ammoniak je ml 0,01 n-Maßlösung liegt. Dies würde bedeuten, daß dem Niederschlag die Formel $(NH_4)Me_2[R]$ zukommt. Allerdings liegt der theoretisch verlangte Wert bei 14,19 γ; doch könnte man diese Verminderung ohne weiteres mit Verlusten erklären, die beim Auswaschen infolge der Löslichkeit des Niederschlages auftreten. Es liegen von 25 Werten, bei denen 1,48 bis 2,95 γ Ammoniak/ml gefällt wurden, 19 Werte um 18 γ F und 6 Werte um 37 γ F.

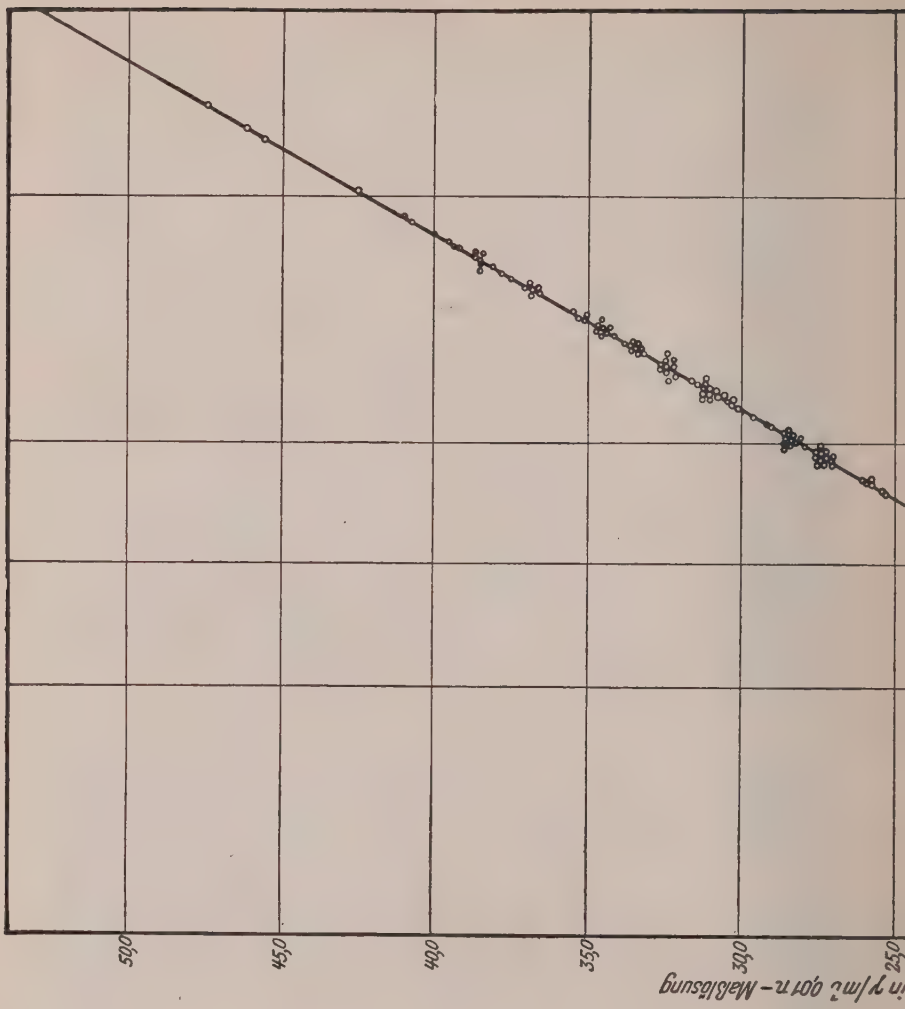
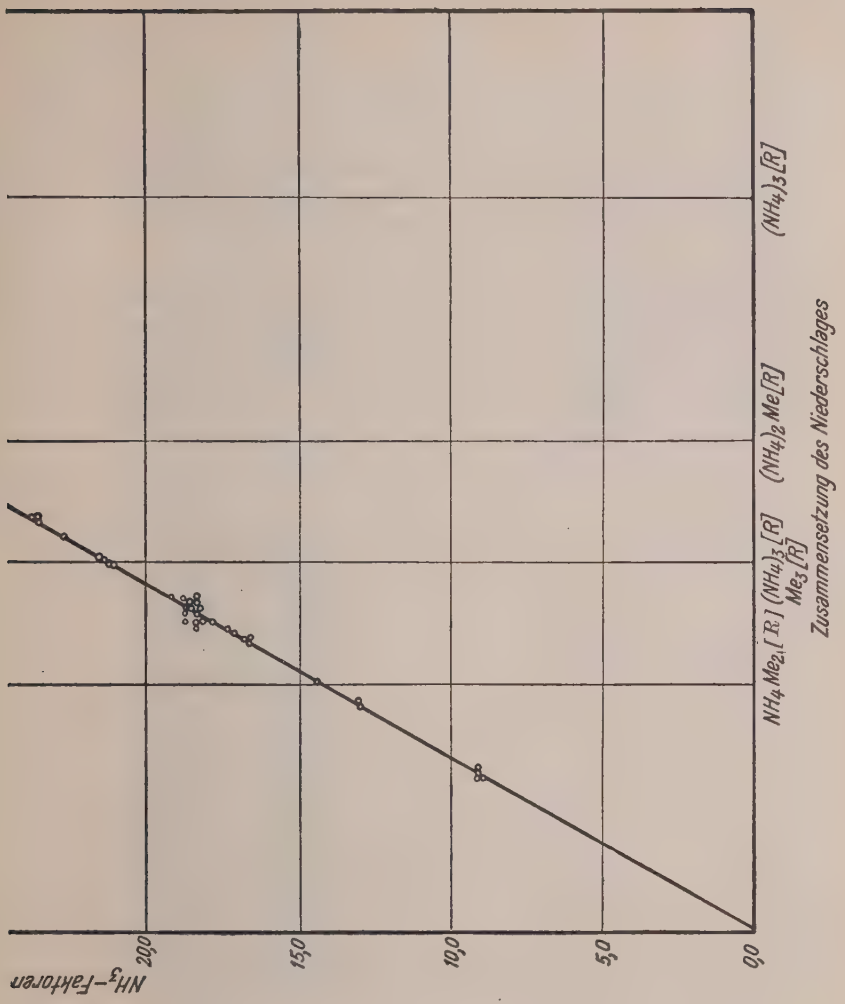


Abb. 4.

F bedeutet in der Folge Ammoniakfaktor, also γ Ammoniak, die 1 ml 0,01 n-Maßlösung entsprechen. Diese Art der Verteilung läßt uns annehmen, daß wir bei kleinen Ammoniakmengen mit der Formel $(NH_4)Me_2[R]$ arbeiten können. Infolge Verlustes durch die Löslichkeit des Niederschlages kommen wir bei 19 Werten auf den empirischen Faktor 18 γ F und bei 6 Werten auf den empirischen Faktor 37,40 γ F. Für die 6 Werte, deren Mittel 37,40 γ F beträgt, läßt sich eine eindeutige



Zuordnung nicht ohne weiteres durchführen. Nur durch Annahme größerer Verluste beim Waschen infolge der Löslichkeit des Niederschlages könnte man zur Formel $(NH_4)_2Me[R]$ kommen. Man sieht daraus, daß in diesem Gebiet Schwankungen auftreten, die nicht erklärt werden können.

Die zweite Häufung von Werten findet man im Bereich von 25 γ F bis 35 γ F. Bei dem von der Formel $(NH_4)_2Me[R]$ geforderten theoreti-

Tabelle VI.

Legende zum NH_3-Faktor.

1. Datum.
2. Serie; es bedeuten: erste Zahl = laufende Nummer; C: Serie titriert mit Cer(IV)-sulfat; K: Serie titriert mit Kaliumpermanganat. Römische Zahl: Serien-Nummer laut Tabelle IV und V. Letzte Zahl: Nummer der Parallelbestimmungen.
3. Gesamtverbrauch (K und NH_3) in ml 0,01 n-Maßlösung.
4. Kaliumverbrauch in ml 0,01 n-Maßlösung.
5. Ammoniakverbrauch in ml 0,01 n-Maßlösung.
6. Gefälltes NH_3 in γ.
7. Gefundener NH_3-Faktor; γ NH_3, die 1 ml 0,01 n-Maßlösung entsprechen.
8. Korrigierter NH_3-Faktor. Es wurde der Mittelwert des Gesamtverbrauches (Spalte 3) gebildet. Von diesem wurde die Abweichung der Einzelbestimmung in Prozenten errechnet. Dann wurde der Mittelwert des Verbrauches für Ammoniak bestimmt. Dieser Mittelwert wurde nun mit der Abweichung in Prozenten multipliziert, die wir beim Gesamtverbrauch erhielten. Die so erhaltenen Werte nennen wir: Korrigierte Ammoniakwerte. Durch diese Art der Berechnung werden die Meßfehler anteilmäßig verteilt.

1	2	3	4	5	6	7	8
9. 4. 43	0 C A II 1	1,696	1,05	0,646	21,2	32,82	30,55
	0 C A II 2	1,713		0,663		31,98	30,85
	0 C A II 3	1,791		0,741		27,96	32,26
	0 C A II 4	1,719		0,669		31,79	31,06
9. 4. 43	1 C A III 1	1,653	1,05	0,954	28,4	29,77	27,11
	1 C A III 2	1,739		1,040		27,31	27,87
	1 C A III 3	1,825		1,120		25,81	27,93
	1 C A III 4	1,653		0,954		29,77	27,11
9. 4. 43	2 K A II 1	1,969	1,155	0,814	21,2	26,04	34,56
	2 K A II 2	1,778		0,623		34,03	31,21
	2 K A II 3	1,772		0,617		34,36	31,10
	2 K A II 4	1,784		0,629		33,70	31,31
9. 4. 43	3 K A III 1	1,763	0,769	0,994	28,4	28,57	27,67
	3 K A III 2	1,772		1,003		28,32	27,81
	3 K A III 3	1,781		1,012		28,06	27,95
	3 K A III 4	1,822		1,053		27,07	28,66
9. 4. 43	4 K A IV 1	2,268	0,577	1,691	31,9	18,86	22,72
	4 K A IV 2	1,936		1,359		23,47	19,40
	4 K A IV 3	—		—		—	—
	4 K A IV 4	2,104		1,527		20,89	21,08
12. 5. 43	5 C A II 1	1,672	0,908	0,764	21,2	27,75	29,15
	5 C A II 2	1,645		0,737		28,76	28,68
	5 C A II 3	1,626		0,718		29,63	27,70
12. 5. 43	6 C A III 1	1,796	0,605	1,191	28,4	23,85	23,45
	6 C A III 2	1,825		1,220		23,28	23,82
	6 C A III 3	1,804		1,199		23,69	23,55
12. 5. 43	7 C A V 1	—	0,454	—	2,1	—	—
	7 C A V 2	1,666		1,212		17,33	21,27
	7 C A V 3	1,131		0,677		18,58	14,44

1	2	3	4	5	6	7	8
13. 5. 43	8 C A II 1	1,522	0,865	0,658	21,2	32,22	34,84
	8 C A II 2	1,471		0,606		34,98	33,67
	8 C A II 3	1,471		0,606		34,98	33,67
13. 5. 43	9 C A III 1	1,640	0,576	1,064	28,4	26,69	25,84
	9 C A III 2	1,649		1,073		27,08	25,88
	9 C A III 3	1,720		1,144		24,82	27,09
13. 5. 43	10 C A V 1*	1,115	0,865	0,250	2,1	*	*
	10 C A V 2	1,026		0,161		13,04	13,04
	10 C A V 3	1,026		0,161		13,04	13,04
20. 5. 43	11 C A IX 1	1,739	0,820	0,918	19,1	20,81	18,29
	11 C A IX 2	1,988		1,168		16,35	21,49
	11 C A IX 3	1,720		0,900		21,47	18,51
20. 5. 43	12 C A X 1	1,444	0,820	0,624	17,0	27,24	33,82
	12 C A X 2	1,284		0,464		36,64	30,08
	12 C A X 3	1,355		0,535		31,78	31,74
20. 5. 43	13 C A XI 1	1,115	0,820	0,295	14,9	50,51	54,53
	13 C A XI 2*	0,838		0,018		*	*
	13 C A XI 3	1,132		0,312		47,76	55,35
20. 5. 43	14 C A XII 1	1,106	0,820	0,286	12,8	44,75	47,71
	14 C A XII 2	1,088		0,268		47,76	45,56
	14 C A XII 3	1,097		0,277		46,21	46,24
20. 5. 43	15 C A XIII 1	1,141	0,820	0,321	10,7	33,33	37,11
	15 C A XIII 2	1,061		0,241		44,40	34,51
	15 C A XIII 3	1,159		0,339		31,56	37,70
20. 5. 43	16 C A XIV 1	1,115	0,820	0,295	8,6	29,15	28,61
	16 C A XIV 2	1,132		0,312		26,77	29,05
	16 C A XIV 3	1,104		0,286		30,07	28,33
20. 5. 43	17 C A XV 1	1,025	0,820	0,205	6,5	31,71	30,46
	17 C A XV 2	1,043		0,223		29,15	31,72
	17 C A XV 3	—					
20. 5. 43	18 C A XVI 1	0,919	0,820	0,099	4,4	44,44	38,60
	18 C A XVI 2	0,945		0,125		35,20	39,70
	18 C A XVI 3	0,936		0,116		37,93	39,32
19. 8. 43	19 C A II 1	1,343		0,821	21,2	25,82	26,06
	19 C A II 2	1,334		0,812		26,11	25,88
	19 C A II 3	—		—			
19. 8. 43	20 C A III 1	1,334	0,522	0,812	28,4	34,97	37,68
	20 C A III 2	1,255		0,733		38,75	35,44
	20 C A III 3	1,305		0,783		36,27	36,86
19. 8. 43	21 C A IV 1	1,202	0,392	0,810	31,9	39,38	40,84
	21 C A IV 2	1,106		0,714		44,78	39,35
	21 C A IV 3	1,220		0,828		38,53	43,41
19. 8. 43	22 C A V 1	0,828	0,784	0,010	2,1	21,00	18,49
	22 C A V 2	0,799		0,015		14,00	17,84
	22 C A V 3	0,790		0,010		21,00	18,49
26. 8. 43	23 C A VI 1	1,429	0,999	0,430	14,2	33,02	40,12
	23 C A VI 2	1,360		0,361		39,33	38,18
	23 C A VI 3	1,343		0,344		41,28	37,70
	23 C A VI 4	1,351		0,352		40,34	37,93

* Bestimmung wurde ausgeschlossen.

1	2	3	4	5	6	7	8
26. 8. 43	24 C A VII 1	1,325	1,241	0,084	7,1	9,72	8,95
	24 C A VII 2	1,334		0,093		8,76	9,01
	24 C A VII 3	1,334		0,093		8,76	9,01
	24 C A VII 4	1,334		0,093		8,76	9,01
26. 8. 43	25 C A VIII 1	0,262	0,175	0,087	3,0	42,53	34,57
	25 C A VIII 2*	0,431		0,790		46,83	56,87
	25 C A VIII 3	0,264		0,089		41,57	34,84
	25 C A VIII 4	0,193		0,018		20,56	25,47
10. 12. 43	26 C A I E 1	0,894	0,840	0,054	1,48	27,41	35,24
	26 C A I E 2	0,859		0,019		77,9*	*
	26 C A I E 3	0,875		0,035		42,29	34,50
	26 C A I E 4	—		—		17,40	18,79
10. 12. 43	27 C A II E 1	1,009	0,840	0,169	2,94	17,40	18,79
	27 C A II E 2	0,981		0,151		19,47	18,17
	27 C A II E 3	—		—		—	—
	27 C A II E 4	—		—		—	—
10. 12. 43	28 C A IV E 1	1,204	0,840	0,364	10,0	27,47	27,31
	28 C A IV E 2	1,221		0,381		26,25	28,33
	28 C A IV E 3	1,186		0,346		28,90	27,52
	28 C A IV E 4	1,213		0,373		26,81	28,15
10. 12. 43	29 C A V E 1	1,460	0,840	0,620	19,49	31,44	25,36
	29 C A V E 2	1,567		0,727		26,81	27,27
	29 C A V E 3	1,584		0,744		26,20	27,52
	29 C A V E 4	1,594		0,754		25,85	27,69
16. 12. 43	30 C A I E 1	1,000	0,921	0,079	1,48	18,73	18,34
	30 C A I E 2	1,000		0,079		18,73	18,34
	30 C A I E 3	1,000		0,079		18,73	18,34
	30 C A I E 4	1,000		0,079		18,73	18,34
	30 C A I E 5	1,009		0,088		16,82	18,51
11. 1. 44	30 C A I E 1	1,139	1,149	*	1,48	*	*
	30 C A I E 2	1,227		0,078		37,69	38,65
	30 C A I E 3	1,223		0,074		39,73	38,53
	30 C A I E 4	1,228		0,079		37,22	38,68
	30 C A I E 5	—		—		—	—
	30 C A I E 6	1,223		0,074		39,73	38,53
12. 1. 44	31 C A II E 1	1,115	0,960	0,155	2,95	19,03	16,49
	31 C A II E 2	1,114		0,154		19,16	16,48
	31 C A II E 3	1,135		0,175		16,86	16,79
	31 C A II E 4	1,156		0,196		15,05	17,10
	31 C A II E 5	1,170		0,210		14,05	17,30
	31 C A II E 6	—		—		—	—
13. 1. 44	32 C A III E 1	1,101	1,045	0,056	4,96	88,57	65,01
	32 C A III E 2	1,135		0,090		55,11	67,16
	32 C A III E 3	1,255		0,210		*	*
	32 C A III E 4	1,131		0,086		57,67	66,92
	32 C A III E 5	1,128		0,083		59,76	66,75
	32 C A III E 6	1,115		0,070		70,86	66,97

1	2	3	4	5	6	7	8
14. 1. 44	33 C A IV E 1	1,436	1,052	0,384	10,00	26,04	41,09
	33 C A IV E 2	1,307		0,255		39,21	36,55
	33 C A IV E 3	1,278		0,226		44,24	35,74
	33 C A IV E 4	1,314		0,262		38,17	36,75
	33 C A IV E 5	1,322		0,270		37,04	36,97
	33 C A IV E 6	1,314		0,262		38,17	36,75
19. 1. 44	34 C A V E 1	1,630	0,985	0,645	19,49	30,22	28,47
	34 C A V E 2	1,638		0,653		29,85	28,61
	34 C A V E 3	1,636		0,669		29,13	28,57
	34 C A V E 4	1,633		0,648		30,08	28,52
	34 C A V E 5	—		—		—	—
	34 C A V E 6	1,751		0,766		25,44	30,58
2. 2. 44	35 C A VI E 1	3,793	2,97	0,823	30,03	36,49	33,81
	35 C A VI E 2	3,935		0,965		31,12	35,08
	35 C A VI E 3	3,749		0,779		38,55	33,50
	35 C A VI E 4	3,835		0,875		34,32	34,19
	35 C A VI E 5	3,896		0,926		31,05	33,94
	35 C A VI E 6	3,852		0,882		34,04	34,34
3. 2. 44	36 C A VII E 1	4,441	2,82	1,621	49,98	30,83	33,37
	36 C A VII E 2	4,333		1,513		33,03	32,56
	36 C A VII E 3	4,329		1,509		33,22	32,52
	36 C A VII E 4	4,331		1,511		33,08	32,54
	36 C A VII E 5	4,320		1,500		33,32	32,46
	36 C A VII E 6	—		—		—	—
4. 2. 44	37 C A VIII E 1	5,184	2,97	2,214	69,94	31,60	32,34
	37 C A VIII E 2	5,005		2,035		34,37	31,01
	37 C A VIII E 3	5,216		2,256		31,02	32,32
	37 C A VIII E 4	5,049		2,079		33,64	31,28
	37 C A VIII E 5	5,220		2,250		31,08	32,34
	37 C A VIII E 6	5,229		2,259		31,06	32,40
11. 2. 44	38 C A III E 1	3,035	2,899	0,136	4,96	36,47	30,27
	38 C A III E 2	3,231		0,332		14,94	32,41
	38 C A III E 3	2,933		*		*	*
	38 C A III E 4	3,024		0,125		39,68	30,33
11. 2. 44	39 C A IV E 1	3,161	2,899	0,262	10,00	38,17	33,35
	39 C A IV E 2	3,283		0,384		26,04	34,64
	39 C A IV E 3	3,169		0,270		37,04	32,67
	39 C A IV E 4	3,194		0,295		33,90	33,69
11. 2. 44	40 C A V E 1	3,606	2,899	0,707	19,49	27,57	31,28
	40 C A V E 2	3,594		0,695		28,04	31,18
	40 C A V E 3	3,421		0,522		37,34	29,68
	40 C A V E 4	3,549		0,650		29,98	30,79

schen Wert von 28,39 γ F findet man eine deutliche Anhäufung. Dies spricht dafür, daß der Niederschlag auch diese Zusammensetzung hat. Zur Erklärung der Werte, die über 29,39 γ F liegen, kann die Formel $(NH_4)_3[R]$ nicht herangezogen werden. Die höheren Werte sind vielmehr durch Löslichkeitsverluste zu erklären. Verbraucht man beispielsweise für 28,39 γ Ammoniak 1 ml 0,01 n-Maßlösung, so ist der Ammoniak-

faktor 28,39. Verbraucht man für die gleichen Mengen infolge Löslichkeit des Niederschlages nur 0,5 ml 0,01 n-Maßlösung, so ist der Ammoniakfaktor auf das Doppelte gestiegen: er beträgt 56,78. Daher ist es ohne weiteres verständlich, daß die Werte, die über 28,39 γ F liegen, zwar die Zusammensetzung $(NH_4)_2Me[R]$ besitzen, jedoch durch Verlust infolge Löslichkeit des Niederschlages einen höheren Faktor zeigen. In diesem Gebiet gilt also auch der theoretische Faktor 28,39 γ F. Wir

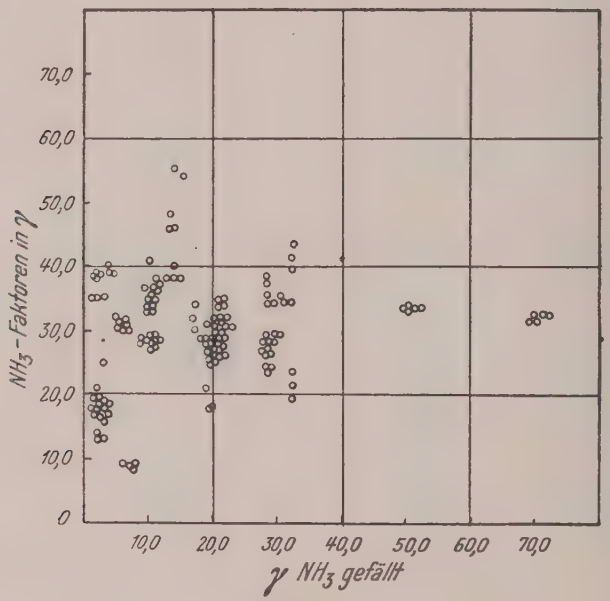


Abb. 5.

rechnen aber mit dem aus 151 Analysen ermittelten empirischen Faktor von 31,09 γ F. Kleine Ammoniakmengen (etwa 1,5 bis 10 γ) bedürfen, das betonen wir nochmals, einer besonderen Faktorbestimmung.

Die Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit des Ammoniakfaktors von der gefällten Ammoniakmenge. Auf der Ordinate sind die Ammoniakfaktoren, auf der Abszisse die gefällten Ammoniakmengen in γ aufgetragen.

Genauigkeit der Bestimmung.

Für die Betrachtung der Genauigkeit der Bestimmung ziehen wir die Serien 35 C A IV E 1 bis 40 C A V E 4 heran. Diese wurden mit der Summe aller gemachten Erfahrungen gearbeitet. Man sieht, daß die maximalen Schwankungen sich in den Grenzen 29,68 γ F bis 35,08 γ F

bewegen. Innerhalb der einzelnen Serien treten Schwankungen auf, die unter 1 γ liegen. Wesentlich ist der Ansatz von Kontrollbestimmungen, die den Kaliumfaktor zu überprüfen gestatten.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Zusammensetzung des Niederschlages diskutiert, den man bei der Fällung von Kaliumsalzlösungen mit $Na_3[Co(NO_2)_6]$ erhält. Dabei ergeben sich schwankende Werte. Die Schwankungen werden tabellen- und kurvenmäßig festgelegt. Es geht daraus hervor, daß bei Kaliummengen, die rund 200 γ/ml betragen, der Faktor 65,16 γ F zur Berechnung verwendet werden kann. Der Niederschlag besitzt dann die Zusammensetzung $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. Bei kleineren Mengen, z. B. bei 97,8 γ Kalium/ml, muß der Faktor 48,87 γ F angewendet werden. Hier entspricht der Niederschlag der Zusammensetzung $K_3[Co(NO_2)_6] \cdot Na_3[Co(NO_2)_6]$. Dies gilt jedoch nur bedingt. Durch Kontrollwerte müssen die einzelnen Faktoren in diesem Gebiet täglich festgelegt werden.

2. Die Bestimmung des Ammoniaks mit Hilfe von Cer(IV)-lösung wird gezeigt und auf entsprechende Vorsichtsmaßnahmen hingewiesen. Die kleinste bestimmte Ammoniakmenge beträgt 1,48 γ.

3. Die im Niederschlag titrimetrisch erfaßten Ammoniakmengen wurden durch Destillation ausgetrieben und mit *Neßler*-Reagens photometrisch bestimmt. Es läßt sich auf diese Weise Ammoniak neben Kalium bestimmen. Eine Eichkurve für die Ammoniakwerte und für die Ermittlung des Blindwertes wird angegeben. Die Zusammensetzung des Ammoniakniederschlages wird diskutiert und mit $(NH_4)_2Me[Co(NO_2)_6]$ festgelegt. Me bedeutet ein Alkalimetall. In einzelnen Fällen, besonders bei niederen Werten (1,48 bis 2,95 γ Ammoniak/ml), ist die Zusammensetzung des Niederschlages häufig $(NH_4)Me_2[Co(NO_2)_6]$.

4. 1 ml 0,01 n-Cer(IV)-sulfat bzw. 0,01 n-Kaliumpermanganat entspricht im Mittel 31,90 γ Ammoniak. In der ersten Mitteilung hatten wir einen Faktor, der um 0,39 γ tiefer lag, angegeben.

5. Die Methode arbeitet innerhalb einzelner Serien häufig auf γ genau.

Résumé *(W)*.

1° Il est question de la composition du précipité qui se forme lors de la précipitation de solutions de sels de potassium avec le $Na_3[Co(NO_2)_6]$. On obtient des résultats variables. Les variations sont réportées soit sous forme de tabelles, soit sous forme de courbes. Il en résulte que, pour des quantités de potassium de 200 gamma/ml, le facteur 65,16 gamma F peut être employé pour le calcul. Le précipité a la composition $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. Avec des quantités plus petites, par exemple pour 97,8 gamma de potassium/ml, il faut employer le facteur 48,87 gamma F. Ici, le précipité correspond au composé $K_3[Co(NO_2)_6] \cdot Na_3[Co(NO_2)_6]$. Ceci n'est valable que dans certaines conditions. Pour établir les valeurs de contrôle, il faut chaque jour fixer les facteurs.

2° Il s'agit ici de la détermination de l'ammoniaque au moyen d'une solution de cérium(IV), avec les conditions nécessaires à cette analyse. La plus petite quantité d'ammoniaque que l'on a pu déterminer est 1,48 gamma.

3° Les quantités d'ammoniaque contenues dans le précipité sont titrées et, après distillation, déterminées photométriquement par le réactif de *Neßler*. On peut ainsi identifier l'ammoniaque à côté du potassium. On donne la courbe pour l'ammoniaque et pour l'essai à blanc. On discute de la composition du précipité d'ammoniaque; sa composition établie est la suivante: $(NH_4)_2Me[Co(NO_2)_6]$. *Me* représente un métal alcalin. Dans des cas particuliers, seulement lors de petites quantités, la composition de ce produit correspond à: $(NH_4)Me_2[Co(NO_2)_6]$ (valeurs: 1,48 à 2,95 gamma ammoniaque/ml).

4° Un ml sulfate de cérium(IV) d'une solution 0,01 normal, correspond en moyenne à 31,90 gamma d'ammoniaque. Dans la première communication, les auteurs avaient fixé un facteur inférieur à 0,39 gamma.

5° Cette méthode permet d'obtenir pour chaque série d'essais, une exactitude de 1 gamma en général.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Deutschen Alpen-Universität Innsbruck. Direktor: Prof. Dr. *L. Kofler*.

Mischkristallbildung bei 2,4-Dinitrophenylhydrazonen.

Von

Maria Brandstätter.

Mit 12 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. April 1944.)

Die Verwendung des 2,4-Dinitrophenylhydrazins als Reagens auf Aldehyde und Ketone wurde vor allem von englischen und amerikanischen Autoren[1,2,3,4,5] mit der Begründung empfohlen, daß die Substanz gut kristallisierende und leicht zu reinigende Verbindungen bildet. Sie wird in letzter Zeit auch bei uns in steigendem Maße zum Nachweis von Carbonylverbindungen angewendet.[6,7,8]

Bei der Untersuchung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen einfacher aliphatischer Aldehyde und Ketone mit Hilfe der Mikromethoden von *Kofler*[9] fand ich schon bei den verhältnismäßig wenigen mir zugänglichen Verbindungen zahlreiche Fälle von teils vollständiger und teils unvollständiger Mischbarkeit. Da im Schrifttum darüber keine Angaben zu finden waren, untersuchte ich die betreffenden binären Systeme eingehender, denn diese große Neigung zur Mischkristallbildung verdient, abgesehen von dem theoretischen Interesse, gerade auch mit Rücksicht auf die analytische Verwendung dieser Hydrazone Beachtung.

Es wurden die 2,4-Dinitrophenylhydrazone folgender Ketone und Aldehyde untersucht:

Dimethylketon,	Methylisobutylketon	n-Propylaldehyd,
Methyläthylketon,	Äthylpropylketon,	n-Butyraldehyd,
Methyl-n-propylketon,	Formaldehyd,	Isobutyraldehyd.
Methyl-n-butylketon,	Acetaldehyd,	

Unter diesen Hydrazonen wurden *11 Paare mit lückenloser Mischkristallreihe* festgestellt, an deren Bildung sich 8 Hydrazone beteiligen.

Diese 8 Hydrazone wurden zunächst auf *Polymorphie* geprüft. Beim Butyraldehyd[8] und Isobutyraldehyd[8] war schon früher Dimorphie be-

obachtet worden, darüber hinaus wurde auch bei 2,4-Dinitrophenylhydrazonen des Methyläthyl-, Methylbutylketons und des Propionaldehyds Dimorphie bzw. Polymorphie gefunden.

Mit Ausnahme des Dimethylketons sind alle 2,4-Dinitrophenylhydrazone der untersuchten *Ketone* untereinander lückenlos mischbar. Vor allem wurde *Typus I* von *Roozeboom* und etwas weniger häufig *Typus III* festgestellt. Neben diesen einfachen Verhältnissen wurde zwischen Methyläthylketon und Methylbutylketon-2,4-Dinitrophenylhydrazon eine Schmelzkurve beobachtet, die ein *Maximum* und *ein Minimum* aufweist. Ein gleicher Fall wurde im Schrifttum bei organischen Substanzen bisher noch nicht beschrieben, ein paar ähnliche Fälle wurden als Mischkristallbildung über eine Molekülverbindung aufgefaßt; diese Auffassung ist aber thermodynamisch nicht zwingend.

Die Tabelle I enthält eine Zusammenstellung der Systeme dieser Gruppe. Von den fünf Verbindungen wurde jede mit jeder kombiniert, wobei sich zehn Systeme ergeben. In die Tabelle ist die Art der Mischkristallbildung nach den Typen von *Roozeboom* eingetragen.

Tabelle I.

2,4-Dinitrophenylhydrazon des	Äthylpropylketon (E) 148°	Methylisobutylketon	Methylbutylketon	Methylpropylketon
Methyläthylketon (A) 117°	Typ. I	Typ. I	Max. u. Min.	Typ. I
Methylpropylketon (B) 144°	Typ. III	Typ. I	Typ. I	
Methylbutylketon (C) 110°	Typ. I	Typ. III		
Methylisobutylketon (D) 94°.....	Typ. I			

Bei den Hydrazonen der *Aldehyde* wurde neben *Typus I* auch *isodimorphe Mischkristallbildung* gefunden.

Tabelle II.

2,4-Dinitrophenylhydrazon des	Isobutyraldehyd (H) 184°	Butyraldehyd
Propionaldehyd (F) 155°	Typ. IV	Typ. IV
Butyraldehyd (G) 122°	Typ. I	

Eine Anzahl von Paaren, sowohl unter den Ketonen als auch unter den Aldehyden, zeigte teilweise Mischbarkeit nach *Typus V* (mit Eutektikum) und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Infolge der großen Neigung zur Mischkristallbildung besteht bei Verwendung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons zu analytischen Zwecken einerseits die Gefahr, daß man aus Gemischen zweier oder auch mehrerer Aldehyde oder Ketone einheitliche Kristalle erhält die wie eine Einzel-

substanz schmelzen, anderseits kann es vorkommen, daß der Mischschmelzpunkt einer reinen Verbindung mit einer anderen keine deutliche Depression aufweist. Die Gefahr von Verwechslungen wird noch dadurch erhöht, daß im Schrifttum die Angaben über die Schmelzpunkte der einzelnen 2,4-Dinitrophenylhydrazone beträchtlich voneinander abweichen.[4] Für diese auffallend großen Schmelzpunktsunterschiede ist neben der hier häufig auftretenden Polymorphie in manchen Fällen zweifellos auch die Mischkristallbildung verantwortlich zu machen. Wenn nämlich die für die Herstellung der Hydrazone verwendeten Aldehyde oder Ketone nicht vollständig rein sind und noch benachbarte Homologe enthalten, bestehen die Hydrazone aus einem Mischkristallisat, das man leicht mit einer einheitlichen reinen Substanz verwechseln kann, zumal bisher die Meinung bestand, daß die 2,4-Dinitrophenylhydrazone leicht zu reinigen seien. Infolge der Häufigkeit der Mischkristallbildung darf man hier den höchsten beobachteten Schmelzpunkt nicht ohne weiteres für den richtigen halten. Das gilt vor allem für die dem Typus I von *Roozeboom* folgenden 2,4-Dinitrophenylhydrazone des Butyl-Isobutylaldehyds, des Methyläthyl-:Methylpropylketons, des Methylisobutyl-:Methylpropylketons, des Methyläthyl-:Äthylpropylketons, des Methylbutyl-:Methylpropylketons, des Methylisobutyl-:Äthylpropylketons, des Methylisobutyl-Methyläthylketons und des Methylbutyl-:Äthylpropylketons. Der Schmelzpunkt der Hydrazone des Butylaldehyds wird schon durch 3% Isobutyraldehyd um 2° erhöht, desgleichen der des Methylisobutylketons durch Äthylpropylketon. Ebenso wird eine Schmelzpunkterhöhung beobachtet, wenn Typus IV vorliegt, wie bei Butyr-:Propionaldehyd und bei Propion-:Isobutyraldehyd.

Beim *Mischschmelzpunkt* können vor allem dann Irrtümer auftreten, wenn zwei Hydrazone, die nach Typus I mischbar sind, den gleichen oder einen ähnlichen Schmelzpunkt haben. Bei den wenigen bisher untersuchten Hydrazonen wurde noch kein derartiger Fall angetroffen. Es wurde aber ein System nach Typus III mit flachem Minimum beobachtet, das bei der Mischprobe irreführen könnte. Das Hydrazon des Äthylpropylketons schmilzt bei 148°, das des Methylpropylketons bei 144°, ein Gemisch zu gleichen Teilen bei 141°. Wichtiger ist noch der Umstand, daß man *aus Gemischen* zweier oder mehrerer Aldehyde bzw. Ketone *einheitliche Kristalle* erhalten kann, die wie eine Einzelsubstanz schmelzen. Z. B. zeigt ein Gemisch von 80% Methylisobutylketon-2,4-Dinitrophenylhydrazon (D) mit 20% Methylbutylketon-2,4-Dinitrophenylhydrazon (C) genau den gleichen Schmelzpunkt wie reines D (94°). Macht man nun die Mischprobe mit D, so bekommt man einen Schmelzpunkt von 93°. Kristalle, die aus gleichen Teilen von Methyläthylketon und Methylbutylketon-2,4-Dinitrophenylhydrazon bestehen, schmelzen von 118 bis 120°. Die reine Methyläthylketonverbindung schmilzt bei 117°. Der Misch-

schmelzpunkt des Gemisches mit der reinen Substanz zeigt keine Depression. Man müßte also in beiden Fällen auf Grund des Mischschmelzpunktes die Gemische für identisch mit der Reinsubstanz halten.

Dies gilt in gleicher Weise für die Schmelzpunktbestimmung im Kapillarröhrchen und unter dem Mikroskop. Bei der Mikromethode bestehen aber über den Mischschmelzpunkt hinaus noch andere Möglichkeiten, um die Identität oder Nichtidentität zweier Substanzen zu prüfen. Bei den drei oben genannten Fällen läßt sich die Nichtidentität der Substanzen durch die *Kontaktmethode*[9] erkennen. Da es sich nämlich in diesen Fällen um Mischbarkeit nach Typus III handelt, beobachtet man in der Kontaktzone das Schmelzen des Minimums. Dadurch ist bewiesen, daß die beiden Substanzen des ersten Beispiels voneinander verschieden sind und daß auch in den beiden anderen Beispielen die 80%ige bzw. die 50%ige Mischung nicht identisch ist mit der Reinsubstanz, mit der sie keine Schmelzpunktdepression geben.[10]

Eine weitere Möglichkeit zur Unterscheidung der Hydrazone, die infolge Mischkristallbildung keine Schmelzpunktdepression zeigen, bietet in vielen Fällen die Bestimmung der *Lichtbrechung* der Schmelzen.[9] Die Hydrazone des Äthylpropylketons und des Methylpropylketons unterscheiden sich in der Lichtbrechung dem Glas 1,5898 gegenüber um 17°. Die Differenz ist zwar gering, aber doch wesentlich größer als die Schmelzpunkte und zur Unterscheidung ausreichend. Methylbutyl- und Methyläthylketonhydrazon unterscheiden sich um 60°, so daß durch die Lichtbrechung nicht nur eine Unterscheidung des Methyläthylketonhydrazons von den Gemischen möglich ist, die sich durch den Mischschmelzpunkt nicht unterscheiden lassen, sondern darüber hinaus eine *quantitative Bestimmung* von Gemischen der beiden Hydrazone.

Die Hydrazone stellte ich zum Teil nach der Vorschrift von *C. F. H. Allen*[2] her, zum Teil wurden sie mir von Herrn Dr. *G. Matthiessen* in freundlicher Weise überlassen, dem ich dafür bestens danke. Alle Substanzen wurden durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol oder Methylalkohol gereinigt.

Die Durchführung der Untersuchungen erfolgte auf dem Mikro-Schmelzpunktapparat von *Kofler* mit einem Temperaturanstieg von 4° je Minute im Bereich des Schmelzens. Die Hydrazone wurden zuerst einzeln untersucht, d. h. Schmelzpunkt und gegebenenfalls auftretende Modifikationen festgestellt. Sodann wurden die gegenseitigen Beziehungen geprüft, wobei ich Ketone und Aldehyde nur untereinander kombinierte, da eine Mischbarkeit von Aldehyden mit Ketonen nicht so wahrscheinlich erschien. Bei den Voruntersuchungen, der bloßen Feststellung, ob mischbar oder nicht, kam mir die *Kontaktmethode* von *A. Kofler*[9] sehr zustatten, die es erlaubt, in kürzester Zeit sicher zu entscheiden, ob und welche Art von Mischbarkeit vorliegt. Zu diesem Zweck läßt man die Schmelzen der beiden zu untersuchenden Substanzen einander unter dem Deckglas berühren und beobachtet in polarisiertem Licht die Vorgänge in der Mischzone beim Erkalten und Erhitzen des Präparats. Polarisiertes Licht bietet den Vorteil, daß die Schmelze schwarz erscheint und sich so scharf von den doppelbrechenden kristalli-

sierten Partien eines Präparats abhebt. Dementsprechend sind alle Mikrophotographien in polarisiertem Licht zwischen gekreuzten Nikols aufgenommen. Bilden die beiden Komponenten ein Eutektikum, so zeichnet sich die Berührungszone durch eine scharfe Grenze zwischen den verschieden gestalteten Kristallisaten aus (Abb. 1a). Beim Erhitzen beobachtet man bei der eutektischen Temperatur das Schmelzen des eutektischen Gemisches, was sich durch Auftreten eines schwarzen Streifens in der Kontaktzone bemerkbar macht (Abb. 1b).

a Rechts Kristallisat von Isobutyraldehyd-2,4-D., links von Methylisobutylketon-2,4-D.

b Schmelzen eines Streifens bei der eutektischen Temperatur.

Abb. 1.

Bei Vorliegen einer Molekülverbindung tritt neben den beiden Grundstoffen noch ein drittes Kristallisat beim Erstarren auf. Erhitzen zeigt das Ausschmelzen von zwei Eutektika, wobei die Molekülverbindung als Streifen in der Mitte zurückbleibt. Liegt dagegen lückenlose Mischbarkeit vor, so erstarrt das ganze Präparat zu einem einheitlichen Kristallisat, d. h. es ist zwischen den beiden Substanzen keine Grenze mehr zu erkennen. Beim Erhitzen können dann je nach dem Verhalten der Mischzone die Typen I, II und III nach *Roozeboom* eindeutig unterschieden werden. Auch Typus IV, der durch ansteigende Schmelzpunkte und zwei verschiedene Kristallarten ausgezeichnet ist, kann ohne weiteres erkannt werden, wogegen Typus V nur in seltenen Fällen mit einem einzigen Kontaktpräparat festgestellt werden kann. Dazu ist meist die Beobachtung von Gemischen verschiedener Konzentrationen der beiden Stoffe notwendig. Auf die Unterscheidung der verschiedenen Arten von Mischkristallbildung mit Hilfe der Kontaktmethode soll bei der Beschreibung der einzelnen Systeme erst näher eingegangen werden.

Wurde zwischen zwei Verbindungen qualitativ Mischkristallbildung festgestellt, so können durch Aufnahme des Zustandsdiagramms ebenfalls auf mikroskopischem Wege die quantitativen Verhältnisse ermittelt werden. Es werden dazu Kristallfilme der einzelnen Gemische hergestellt, an denen Schmelzbeginn und Schmelzende und außerdem noch alle Veränderungen während des Erhitzens beobachtet werden können. Durch Kombination der Kontaktmethode mit der Mikro-Thermoanalyse ist die Möglichkeit eines genauen Studiums der Beziehungen zweier Stoffe gegeben.

Die einzelnen 2,4-Dinitrophenylhydrazone.

Methyläthylketon-2,4-Dinitrophenylhydrazon:[1,2] 117°.

Die Substanz ist dimorph. Bei raschem Abkühlen der Schmelze tritt eine instabile Modifikation auf, die sich ab etwa 90° in die stabile Form umzuwandeln beginnt. Die aus Äthylalkohol kristallisierten Nadeln gehören der stabilen Modifikation an. In den bearbeiteten Systemen ist nur diese Modifikation an der Bildung der Schmelzkurven beteiligt, die instabile ist nicht erfaßbar.

Methylpropylketon-2,4-Dinitrophenylhydrazon:[2] 144°.

Der Schmelzpunkt der aus Äthylalkohol gereinigten Kristalle liegt bei 144°. Instabile Formen wurden bei dieser Verbindung nicht beobachtet.

Methylbutylketon-2,4-Dinitrophenylhydrazon:[2,7] I 110°, II 109°.

Die durch Umkristallisieren aus Äthylalkohol erhaltenen Kristalle stellen eine instabile, bei 109° schmelzende Modifikation dar. Bei der üblichen Art der Schmelzpunktbestimmung wandeln sich jedoch diese Kristalle immer ab etwa 100° in die stabile, bei 110° schmelzende Form um. Sowohl bei langsamem als auch bei raschem Erstarren eines Flächenpräparats tritt zuerst die stabile Modifikation auf. Bei Abkühlen des Präparats auf Zimmertemperatur beobachtet man dann ein eigenartiges plötzliches Zerspringen der Kristalle, wobei durch zahlreiche parallele Sprünge die Kristalle in feine Lamellen einer dritten Modifikation zerteilt werden. Es handelt sich dabei um einen Umwandlungsvorgang, bei dem das Raumgitter einer Modifikation partienweise in das der anderen Modifikation umklappt. Da beim Erwärmen abermals eine Umlagerung unter Verwischung der Lamellarstruktur eintritt, wobei eine leichte Schraffierung erhalten bleibt, handelt es sich hier um Enantiotropie.

Methylisobutylketon-2,4-Dinitrophenylhydrazon:[2,7] 94°.

Die Kristalle wurden aus Methylalkohol gereinigt und zeigten einen Schmelzpunkt bei 94°. Instabile Formen traten nicht auf.

Äthylpropylketon-2,4-Dinitrophenylhydrazon:[2,7] 148°.

Die ebenfalls aus Methylalkohol gewonnenen Kristalle schmelzen bei 148°. Modifikationen wurden nicht beobachtet.

Propionaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon:[1,2,3] I 155°, II ~ 135°.

Durch Umkristallisieren aus Äthylalkohol erhält man Kristalle, die einer instabilen Form entsprechen. Während des Erhitzens wandeln sie sich ab etwa 110° in die stabile Modifikation um, die bei 155° schmilzt. Der Schmelzpunkt der instabilen Form konnte nicht unmittelbar bestimmt werden, aus der Vervollständigung der Kurven in Abb. 11 und 12 (S. 46 u. 47) ergibt sich jedoch ein Schmelzpunkt von ungefähr 135°. Die entsprechenden Kurven sind strichpunktiert eingetragen.

n-Butyraldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon:[1,2,3] I 122°, II 110°.

Die aus Methylalkohol gereinigten Kristalle gehören der instabilen Modifikation an. Sie wandeln sich bei der üblichen Art der Schmelzpunktsbestimmung jedoch immer zum Großteil vor Erreichen der Schmelztemperatur in die stabile Form um. Legt man ein Präparat dagegen erst

zwischen 105 und 110° auf den Heiztisch, so kann man das Schmelzen der Form II und nachheriges Erstarren in Form I beobachten. Die instabile Modifikation ist auch bei *G. Matthiessen* und *H. Hagedorn* beschrieben.[8]

Isobutyraldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon:[1,2,3] 184°.

Auch diese Substanz wurde dimorph gefunden. Die aus Äthylalkohol gewonnenen gelben Kristalle gehören der stabilen Modifikation an. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 184°. Daneben gibt es noch eine orangerote instabile Modifikation, die bei raschem Erstarren der Schmelze in der Kälte auftritt, sich aber beim Erwärmen sofort in die gelbe stabile Form umwandelt. Sie wurde auch von *W. M. D. Bryant*[3] und *G. Matthiessen* und *H. Hagedorn*[8] beobachtet.

a Methylpropylketon-2,4-D. im Kontakt mit der Schmelze von Methylbutylketon-2,4-D.

b Beim Abkühlen isomorphes Fortwachsen der Kristallisationsfront und einheitliches Erstarren.

c Bei neuerlichem Erwärmen Schmelzbeginn im reinen Methylbutylketon-2,4-D.

Abb. 2.

Binäre Systeme der Keton-2,4-Dinitrophenylhydrazone.

Methylbutylketon (C) : Methylpropylketon (B) (Abb. 2 und 3).

Das Kontaktpräparat dieser beiden Stoffe zeigt das Verhalten von Mischkristallbildung nach Typus I von *Roozeboom*. Kühlt man in einem Kontaktpräparat, in dem das höher schmelzende B bereits erstarrt ist, langsam ab, so wachsen die Kristalle von B isomorph in der Mischschmelze und der anschließenden reinen Schmelze von C weiter und bringen somit C in derselben Kristallform zum Erstarren (Abb. 2a, b). Eine Grenze zwischen den beiden Substanzen ist nicht mehr zu erkennen, das Bild sieht vielmehr so aus, als ob eine einheitliche Substanz erstarrt wäre. Bei neuerlichem Erwärmen sieht man den Schmelzbeginn im reinen C und bei steigender Temperatur ein allmähliches Auflösen der in der Kontaktzone ausgeschiedenen Mischkristalle (Abb. 2c). Das isomorphe Durch-

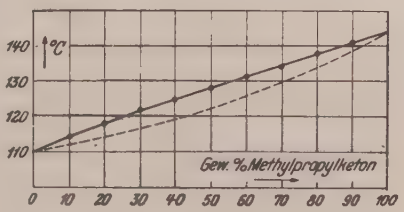


Abb. 3. Methylbutylketon-2,4-D. : Methylpropylketon-2,4-D.

wachsen der Mischzone und neuerliche Aufschmelzen kann beliebig oft wiederholt werden. Es ist nach unseren Erfahrungen ein sicherer Beweis für vollständige Mischbarkeit.

Darüber hinaus wurde auch das Zustandsdiagramm aufgenommen, ebenfalls nach den Mikromethoden. Alle Gemische erstarren zu einheitlichen Kristallen und sowohl Schmelzbeginn als auch Schmelzende steigen kontinuierlich von C zu B an (Abb. 3).

Gew.-% B:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Fp. (° C):	110	115	119	122	125	128	131	134	138	141	144

a Methylbutylketon-2,4-D. im Kontakt mit der Schmelze von Methylisobutylketon-2,4-D.

bei Kontaktpräparat nach vollendetem Durchwachsen der Mischzone und Erstarren der 2. Komponente.

c Nach neuerlichem Erwärmen Schmelzen des Minimumgemisches.

Abb. 4.

Methyläthylketon (A) : Methylpropylketon (B).

Das Kontaktpräparat zwischen diesen beiden Verbindungen zeigt ebenfalls das orientierte Weiterwachsen der Kristallisationsfront der einen Komponente durch die Kontaktzone in der Schmelze der zweiten Komponente auf Grund lückenloser Mischkristallbildung. Beim Erwärmen beginnt das Schmelzen am Rande des Gesichtsfeldes in der reinen Substanz A. Flächenpräparate der Gemische mit wenig Gehalt an B erstarren bei raschem Abkühlen zum Teil in der instabilen Form von A, die sich beim Erwärmen aber umwandelt. Beim Kristallisieren aus dem Gleichgewicht (d. h. Aufschmelzen des Gemisches, bis nur noch kleine Restkristalle in der Schmelze sind, und Abkühlen, so daß von diesen Keimen aus das ganze Präparat langsam erstarrt) zeigen alle Gemische einheitliche Kristallisate.

Gew.-% B:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Fp. (° C):	117	122	126	129	132	134	136	138	140	142	144

Methylisobutylketon (D) : Methyläthylketon (A).

Die Beobachtung des Kontaktpräparats und die thermische Analyse ergaben wieder eine vollständige Mischkristallreihe nach Typus I.

Gew.-% A:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Fp. (° C):	94	98	101	104	106	109	110,5	112	113	115	117

Die instabile Form von A tritt bei raschem Erstarren A-reicher Gemische wohl auf, sie hat aber für das Schmelzdiagramm keine Bedeutung.

Methyläthylketon (A) : Äthylpropylketon (E).

Das System weist Mischkristallbildung nach Typus I auf, welches Ergebnis vom Kontaktpräparat bestätigt wird.

Gew.-% E:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Fp. (° C):	117	124	129	134	138	141	143	145	146	147	148

Wieder ist die bei raschem Erstarren gelegentlich auftretende instabile Form von A bedeutungslos.

Methylbutylketon (C) : Äthylpropylketon (E).

Hier liegt ebenfalls Mischkristallbildung nach Typus I vor.

Gew.-% E:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Fp. (° C):	110	113	116	119	123	127	131	135	139	143	148

Methylisobutylketon (D) : Methylpropylketon (B).

Kontaktpräparat und Zustandsdiagramm ergaben das Vorliegen vollständiger Mischbarkeit nach Typus I.

Gew.-% B:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Fp. (° C):	94	99	104	110	116	122	127	131	136	140	144

Methylisobutylketon (D) : Methylpropylketon (E).

Auch dieses System weist Mischkristallbildung nach Typus I auf.

Gew.-% E:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Fp. (° C):	94	101	108	114	120	125	131	135	140	144	148

Methylisobutylketon (D) : Methylbutylketon (C) (Abb. 4 und 5).

Typus III von *Roozeboom* zeigt im Kontaktpräparat beim Erstarren dasselbe Verhalten wie Typus I, nämlich das isomorphe Weiterwachsen der Kristalle der höher schmelzenden Komponente in der Schmelze der zweiten Substanz. Ein vollständig erstarrtes Präparat hat einheitliches Aussehen, es gibt keine Grenze zwischen den beiden Komponenten, denn in der Kontaktzone werden Mischkristalle derselben Kristallform ausgeschieden (Abb. 4a, b). Beim Erwärmen des Präparats jedoch ist ein grundlegender Unterschied gegenüber Typus I zu beobachten. Das Schmelzen beginnt hier nicht wie bei Typus I in der reinen niedriger

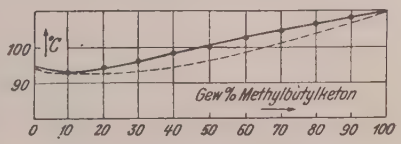


Abb. 5. Methylisobutylketon-2,4-D. : Methylbutylketon-2,4-D.

schmelzenden Substanz, sondern es schmilzt zuerst das Minimumgemisch als Streifen aus dem einheitlichen Kristallisat heraus (Abb. 4c). Typus I und III können im Kontaktpräparat selbst dann noch eindeutig unterschieden werden, wenn das Minimum nur Bruchteile von Graden unter der einen Komponente liegt. Eine Verwechslung mit einem gewöhnlichen Eutektikum, das auch in der Kontaktzone zu schmelzen beginnt, ist ausgeschlossen, da es bei Substanzen, die in festem Zustand nicht mischbar sind, kein orientiertes Durchwachsen der Mischzone gibt und daher auch immer eine Trennungslinie zwischen den beiden Kristallarten zu sehen ist (Abb. 1, S. 37).

Die Schmelzpunkte der Gemische von D mit C durchlaufen ein Minimum von 93° (Abb. 5), Flächenpräparate der verschiedenen Mischungen erstarren alle zu einheitlichen Kristallisaten.

Gew.-% C:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Fp. (° C):	94	93	94	96	98	100	102	104	106	108	110

Ein Gemisch von 80% D mit 20% C hat denselben Schmelzpunkt wie reines D, denn auch die üblichen „Reinsubstanzen" schmelzen meist nicht ganz einheitlich, sondern haben ein geringes Schmelzintervall, das bei mikroskopischer Arbeitsweise besonders deutlich in Erscheinung tritt.

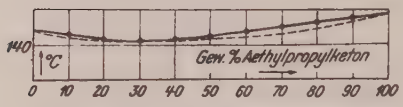


Abb. 6. Methylpropylketon-2,4-D. : Äthylpropylketon-2,4-D.

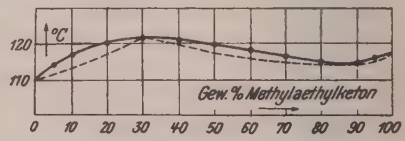


Abb. 7. Methylbutylketon-2,4-D. : Methyläthylketon-2,4-D.

Methylpropylketon (B) : Äthylpropylketon (E) (Abb. 6).

Das Kontaktpräparat dieser zwei Stoffe zeigt das analoge Verhalten wie oben für Typus III beschrieben. Es tritt wieder eine einzige Art von Mischkristallen auf und die Schmelzpunkte gehen durch ein Minimum bei 141°.

Gew.-% E:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Fp. (° C):	144	143	142	141	141,5	142	143	144,5	146	147	148

Methylbutylketon (C) : Methyläthylketon (A) (Abb. 7 und 8).

Die bisher beschriebenen Fälle von Mischkristallbildung bei Ketonen des 2,4-Dinitrophenylhydrazins sind einfacher Art, Typus I, und in den zwei letzten Fällen Typus III. Zwischen den beiden letztgenannten Substanzen wurde eine besondere Art von Mischbarkeit festgestellt, eine Kombination von einem Schmelzpunktsmaximum (Typus II *Roozeboom*) mit einem Minimum (Typus III). Ein gleicher Fall wurde im Schrifttum

bei organischen Substanzen noch nicht beschrieben, ein paar ähnliche Fälle wurden als Mischkristallbildung über eine Molekülverbindung aufgefaßt, z. B. bei dem System Epidihydrolumisterin: Dihydrolumisterin,[11] ferner bei Heptadecan: Hexadecan, Heptadecan: Octadecan,[12] sowie bei den Fettsäuren[13] und bei Barbitursäurederivaten.[14] Thermodynamisch ist jedoch dieser Schluß nicht zwingend.[15]

An dem Verhalten eines Kontaktpräparats zwischen den beiden Stoffen soll dieses eigenartige Diagramm (Abb. 7) erläutert werden. In Abb. 8 zeigt Bild *a* das einheitlich erstarrte Kristallisat der Kontaktzone. Die Verschiedenheit der Stoffe links und rechts ist nur an geringen Unterschieden in der Doppelbrechung zu erkennen. Auf Bild *b* sieht man das Schmelzen der reinen Komponente C bei 110° (das Verhalten einer kontinuierlich ansteigenden Mischungsreihe). Die beiden nächsten Bilder zeigen das bei 114° liegende Minimum zwischen der Substanz A und dem Maximum. Die ursprünglich völlig einheitlich erscheinenden Kristalle schmelzen plötzlich mitten durch, die beiderseitigen Mischkristalle lösen sich bei weiterem Temperaturanstieg allmählich auf, bis bei 117° auch die zweite Reinsubstanz verschwindet. Auf Bild *e* ist nur noch das Maximum erhalten (Fp. 122°). Infolge von Strömungen in der Schmelze wird dieser feine Streifen häufig etwas verschoben, wie an diesem Bild unten zu sehen ist. Bei langsamem Abkühlen wachsen nun von diesen

a Einheitlich erstarrtes Kristallisat von Methylbutylketon-2,4-D. (C) links und Methyläthylketon-2,4-D. (A) rechts.

b Schmelzbeginn in der reinen Komponente C.

c, d Schmelzen des Minimumstreifens zwischen A und dem Maximum.

e Beide Komponenten sind geschmolzen, es sind nur mehr Kristalle des Maximums als Streifen zu sehen.

f, g Beim Abkühlen isomorphes Fortwachsen nach beiden Seiten.

Abb. 8.

Restkristallen ausgehend nach beiden Seiten die Mischkristalle vor und bringen die gesamte Schmelze zum Erstarren (*f*, *g*).

Gew.-% A:	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Fp. (° C):	110	114	117	120	122	121,5	120,5	119	117	115	115	117

Dem Schmelzdiagramm zufolge liegt das Maximum zwischen 30 und 35% Gehalt an B und 122°; es entspricht dem stöchiometrischen Verhältnis 2 A:1 B. Das Minimum liegt bei etwa 85% und 114°.

Sämtliche im System möglichen Gemische zeigen beim Erstarren des Flächenpräparats aus dem Gleichgewicht einheitliche Kristallisate. In A-reichen Gemischen bildet sich bei raschem Abkühlen der Schmelze die instabile Modifikation, die sich aber beim Erhitzen in die stabile Form umwandelt und für die Mischkristallbildung ohne Bedeutung ist.

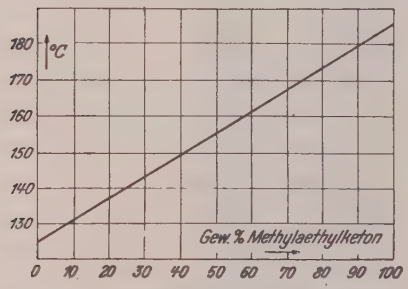


Abb. 9. Methylbutylketon-2,4-D. : Methyläthylketon-2,4-D. (Für quantitative Bestimmung mit dem Glas n = 1,6010.)

Es wurde schon erwähnt, daß zwischen diesen beiden Verbindungen eine quantitative Gehaltsbestimmung mit Hilfe der Lichtbrechung der Schmelzen gut durchführbar ist. Zu diesem Zwecke werden in einem Diagramm auf der Abszisse die Mischungsverhältnisse und auf der Ordinate die Temperaturen, bei denen Gleichheit der Lichtbrechung zwischen Schmelze und Glassplittern herrscht, aufgetragen. Reines Methylbutylketon-2,4-Dinitrophenylhydrazon zeigt Gleichheit der Lichtbrechung mit dem Glaspulver $n = 1{,}6010$ bei 126°, die Methyläthylverbindung bei 186°. Die entsprechenden Temperaturen für verschiedene Mischungsverhältnisse liegen auf einer die beiden Reinsubstanzen verbindenden Geraden (Abb. 9). Ein Gemisch von gleichen Teilen liegt demnach genau in der Mitte, nämlich bei 156°. Die Genauigkeit der Bestimmungen beträgt etwa ±1%.

Binäre Systeme der Aldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazone.

Butyraldehyd (G) : Isobutyraldehyd (H).

Es liegt vollständige Mischbarkeit nach Typus I vor.

Gew.-% H:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Fp. (° C):	122	129	136	143	149	155	161	167	173	178	184

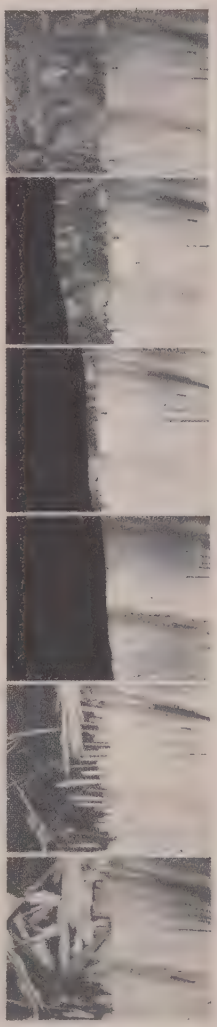
Flächenpräparate von Gemischen der beiden Komponenten erstarren bei raschem Abkühlen teilweise instabil (orange), wandeln sich aber beim Erwärmen rasch in die stabile Mischkristallreihe (gelb) um.

Propionaldehyd (F) : Isobutyraldehyd (H) (Abb. 10 und 11).

Die Untersuchung im Kontaktpräparat ergab Mischkristallbildung nach Typus IV.

Es treten also zwei Arten von Mischkristallen auf, die einerseits dem Strukturtypus von F, anderseits dem Strukturtypus von H angehören. Das erste Bild (*a*) der Abb. 10 zeigt ein erstarrtes Kontaktpräparat: links Kristalle von F und rechts das Kristallisat von H, von beiden Seiten gegen die Mitte zu die Mischkristalle. Die Grenze zwischen den beiden verschiedenen Kristallarten ist deutlich zu erkennen. Beim Erhitzen zeigt das Präparat den Schmelzbeginn im reinen F (Abb. 10b), anschließend schmelzen die Mischkristalle desselben Strukturtyps (*c*), bis sie beim Umwandlungspunkt *K* unter geringem Vorwachsen der Mischkristalle von H verschwinden. Auf Bild *d* ist nur mehr die Kristallart der höher schmelzenden Komponente erhalten. Bei neuerlichem Abkühlen wachsen die Kristalle des H-Gittertyps isomorph in der Schmelze von F weiter (Bild *e*), aber infolge spontaner Kristallisation bildet sich in der Schmelze auch die stabile, nicht isomorphe Form von F und verwandelt die bereits in unbeständige Existenzgebiete vorgewachsenen Mischkristalle bis zum Umwandlungspunkt wieder zurück (*f*). Es ist daher nicht möglich, den Schmelzpunkt dieser instabilen korrespondierenden Form von F zu bestimmen.

Die thermische Analyse bestätigt und ergänzt das mit Hilfe der Kontaktmethode ermittelte Bild (Abb. 11).



a Kontaktpräparat von Propionaldehyd-2,4-D. (F) (links) mit Isobutyraldehyd-2,4-D. (H) (rechts) mit scharfer Grenze zwischen den beiden Kristallisaten.

b, c Schmelzbeginn in der reinen Substanz F und allmähliches Schmelzen der Mischkristalle derselben Kristallart.

d Kristalle von H im Kontakt mit der Schmelze von F.

e, f Isomorphes Fortwachsen der Kristallisationsfront von H in der Mischschmelze als instabile Form von F, zugleich spontane Bildung von stabilem F, das diese instabilen Kristalle umwandelt (f).

Abb. 10.

Präparate der Gemische erstarren bei raschem Abkühlen zu Mischkristallen vom Strukturtypus der stabilen Form von F, die auch mit einer

instabilen Form von H lückenlos mischbar ist. Ab 42% Gehalt an H erweisen sich jedoch diese Mischkristallisate beim Erwärmen als unbeständig; es tritt Entmischung und Umwandlung in Mischkristalle vom Strukturtypus der stabilen Form von H ein. Man kann jedoch bei 50%igen Gemischen die Schmelzpunkte beider Mischkristallarten noch recht gut hintereinander feststellen. Die bei dieser Zusammensetzung bereits instabilen Kristalle von F schmelzen bei 162,5°, während die Kristalle von H sich erst bei 165° auflösen. Die Schmelzkurve besteht also aus den stabilen Teilen zweier sich überschneidender vollständiger Mischungsreihen; es resultiert daraus Mischbarkeit mit Mischungslücke nach Typus IV. Die zwei verschiedenen Mischkristallarten sind durch ihre Kristallform, vor allem sehr leicht durch ihre Farbe unterscheidbar. Die dem Strukturtypus von H angehörenden Kristalle sind gelb, während die von F orange gefärbt sind. Man kann daher schon ohne Mikroskop an einem Präparat feststellen, ob einheitliche Mischkristalle vorhanden sind oder ob beide Arten nebeneinander vorliegen (K = 161,5° und 42% Gehalt an H).

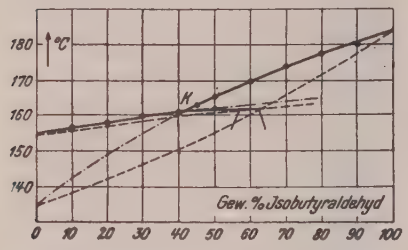


Abb. 11. Propionaldehyd-2,4-D. : Isobutyraldehyd--2,4-D.

Gew.-% H:	0	10	20	30	40	45	50	60	70	80	90	100
Fp. (° C):	155	157	158	160	161	163	165	170	174	177	180	184

Butyraldehyd (G) : Propionaldehyd (F) (Abb. 12).

Wie aus dem Verhalten der beiden anderen Substanzpaare dieser Gruppe zu erwarten ist, besteht wieder Mischkristallbildung nach Typus IV. Die Isodimorphie, die dieser beschränkten Mischbarkeit zugrunde liegt, tritt hier im Kontaktpräparat noch besser in Erscheinung als im letzten Beispiel. Wird ein vollständig geschmolzenes Kontaktpräparat rasch abgekühlt, so bildet sich ein einheitliches Kristallisat, die Kristallisation beginnt im reinen F und bringt die Schmelze von G in derselben Kristallform zum Erstarren. Es ist dies die instabile Form mit dem Fp. 110°. Wird das Präparat erwärmt, so bildet sich immer von der Mischzone ausgehend G I, das die instabile Form umwandelt (ohne Mikroskop ist diese Umwandlung daran zu erkennen, daß das ursprünglich gelb-orange gefärbte Kristallisat dieser Substanz rein gelb wird). Weiteres Erhitzen zeigt das schon beschriebene Verhalten nach Typus IV. Wird ein rasch erstarrtes Präparat aber bei etwa 110° erst auf den Heiztisch gelegt, so kann man das Schmelzen eines Minimumstreifens und

sofort anschließend das Schmelzen der instabilen Form sehen. F ist demnach mit G II lückenlos nach Typus III mischbar (schwach ausgeprägtes Minimum). Im Diagramm wurde diese Kurve strichpunktiert eingetragen, da sie in Gemischen nicht vollständig realisierbar ist. Dasselbe gilt für den instabilen Teil der Mischkristallreihe G I = F II und H I = F II in Abb. 11.

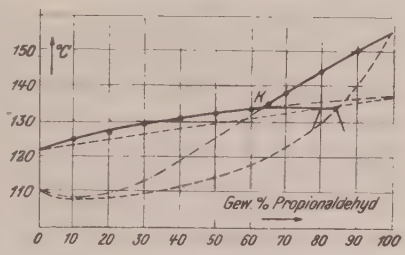


Abb. 12. Butyraldehyd-2,4-D. : Propionaldehyd-2,4-D.

In allen Gemischen bildet sich bei raschem Erstarren das einheitliche Kristallisat der Mischkristallreihe F = G II. Bis zur Konzentration des Umwandlungspunktes (K in Abb. 12) tritt beim Erhitzen Umwandlung in G I ein. In Gemischen über 63% Gehalt an F bildet sich auch in der Wärme immer spontan F, da dieses sehr kristallisationsfähig ist. Die von G I ausgehende Mischungsreihe kann daher nicht weiter verfolgt werden.

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit wurden auch Untersuchungen einiger Verbindungen von Ketonen und Aldehyden mit p-Nitrophenylhydrazin ausgeführt. Es zeigte sich hierbei in keinem Fall eine ähnlich starke Mischbarkeit; wo eine solche vorhanden ist, liegt sie vielmehr meist unter 5 bis 10% auf beiden Seiten. Diese Feststellung ist für die kürzlich aus dem hiesigen Institut erschienenen Arbeiten von *R. Opfer-Schaum*[16] und *D. Marković*[17] von Interesse, die einen neuen Weg zur Identifizierung von Aldehyden und Ketonen über ihre p-Nitrophenylhydrazone mit Hilfe von eutektischen Temperaturen angeben. Die geringe Mischbarkeit unter den p-Nitrophenylhydrazonen spielt für die Identifizierung praktisch keine Rolle, wogegen 2,4-Dinitrophenylhydrazin wegen der häufigen lückenlosen Mischbarkeit seiner Hydrazone bei dieser Art der Bestimmung überhaupt nicht verwendet werden könnte.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe der Mikrothermoanalyse von *Kofler* wurde bei 2,4-Dinitrophenylhydrazonen eine große Neigung zu Mischkristallbildung festgestellt. Von elf untersuchten Verbindungen waren acht an der Bildung vollständiger Mischkristallreihen beteiligt.

Die Untersuchung der Einzelsubstanzen ergab in fünf Fällen Di- bzw. Polymorphie.

Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone des Methyläthylketons, Methylpropylketons, Methylbutylketons, Methylisobutylketons und des Äthylpropylketons sind untereinander alle lückenlos mischbar. Die Mehrzahl der Mischkristallreihen folgt dem Typus I nach *Roozeboom*, in zwei Fällen

wurde ein schwach ausgeprägtes Minimum festgestellt (Typus III). Eine besondere Art von Mischkristallbildung wurde zwischen Methyläthylketon- und Methylbutylketon-2,4-Dinitrophenylhydrazon beobachtet. Die beiden Substanzen bilden eine Schmelzkurve, die ein Maximum und ein Minimum aufweist.

Bei den untersuchten Aldehyden: Propionaldehyd-, Butyraldehyd-, Isobutyraldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon wurde neben vollständiger Mischbarkeit auch isodimorphe Mischkristallbildung gefunden.

Der Feststellung von Mischkristallbildung bei 2,4-Dinitrophenylhydrazonen wird deshalb größere Bedeutung zugemessen, weil 2,4-Dinitrophenylhydrazin in neuerer Zeit vielfach andere Reagenzien zum Nachweis von Ketonen und Aldehyden ersetzt. Infolge der häufig auftretenden Mischbarkeit ist eine sichere Unterscheidung durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt bei der üblichen Arbeitsweise im Kapillarröhrchen erschwert oder in Frage gestellt. Bei Anwendung der Mikromethoden lassen sich aber in den meisten Fällen auch die lückenlos mischbaren Hydrazone durch die Kontaktmethode oder die Lichtbrechung unterscheiden.

Schrifttum.

[1] *O. L. Brady* und *G. V. Elsmie*, Analyst **51**, 77 (1926).
[2] *C. F. H. Allen*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2957 (1930).
[3] *W. M. D. Bryant*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3763 (1932).
[4] *N. R. Campbell*, Analyst **61**, 391 (1936).
[5] *H. A. Iddles* und *C. E. Jackson*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**, 454 (1934). — *F. P. Clift* und *R. P. Cook*, Biochemic. J. **26**, 1800 (1932). — *F. C. Whitmore* und *K. C. Langhlin*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3732 (1933). — *H. H. Strain*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 758 (1935).
[6] *H. Meyer*, Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen. Berlin 1933. — *C. Neuberg* und *R. Ziffer*, Enzymologia (Den Haag) **7**, 225 (1939). — *P. L. J. Buchkremer* und *H. Seeles*, Liebigs Ann. Chem. **499**, 1 (1932).
[7] *W. Dirscherl* und *H. Nahm*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 448 (1940).
[8] *G. Matthiessen* und *H. Hagedorn*, Mikrochem. **29**, 55 (1941).
[9] *L. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Beiheft z. Z. Ver. dtsch. Chem. **1942**, Nr. 46. — *A. Kofler*, Naturwiss. **31**, 553 (1943).
[10] *L. Kofler* und *M. Brandstätter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 497 (1942).
[11] *H. Lettré*, An. **459**, 41 (1932).
[12] *P. C. Carey* und *J. C. Smith*, J. Amer. chem. Soc. **635**, 1348 (1933); zit. nach: *Landolt-Börnstein*, Physikal.-chem. Tabellen, 3. Erg.-Bd., 1. Teil.
[13] *A. Schütte* und *H. A. Vogel*, Oil and Soap **1940**, 155.
[14] *M. Brandstätter*, Z. physik. Chem., Abt. A **191**, 227 (1942).
[15] *W. Schottky*, *H. Ulich* und *C. Wagner*, Thermodynamik. Berlin 1929. S. 405.
[16] *R. Opfer-Schaum*, Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **281**, 380 (1943).
[17] *D. Markovic*, Mikrochem. **32**, 6 (1944).

Mikromethoden zur Bestimmung physikalischer Konstanten.

I. Ermittlung des Molargewichtes.

Von

Martha Sobotka, Universität Wien.

Mit 9 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. April 1944.)

Einleitung.

Mit der vorliegenden Veröffentlichung ist nur ein Teil einer umfassenderen Planung verwirklicht, deren Ziel es ist, eine Mikromethodik zur Bestimmung physikalischer Kenngrößen zu schaffen. Damit ist der Versuch gemacht, der Mikrochemie ein neues Arbeitsgebiet zu eröffnen: die Entwicklung mikrophysikochemischer Verfahrensweisen.

Immer weiter hat sich, im Laufe der Zeit, mikrochemische Forschung von der Auffassung entfernt, der *Emich* in der Forderung Ausdruck verliehen hat: Mikrochemie müßte *allen* Arbeitsrichtungen des Chemikers dienen; so weit, daß heute Mikrochemie fast gleichbedeutend mit Mikroanalyse geworden ist. Was an einzelnen mikrophysikochemischen Methoden vorhanden ist, verdankt seine Entstehung dem Zufall spezieller Problemstellung in irgendeinem Bereich naturwissenschaftlicher Untersuchung, sei es der Biochemie, der Mineralogie oder der Biologie und Medizin, oder ist gelegentlich der Lösung technischer Aufgaben erfunden worden. Die Versuche, ein bekanntes Makroverfahren in den Mikromaßstab zu übertragen, sind meist nach den ersten Erfolgen fallen gelassen worden, weil die Anordnungen unhandlich waren, die Bedingungen einwandfreien Arbeitens nicht genügend erkannt und daher die Anwendungsmöglichkeit des Verfahrens eine zu geringe war. Wirklich brauchbare physikochemische Mikromethoden gibt es nur in verschwindend kleiner Zahl, etwa die Bestimmung des Schmelzpunkts am *Kofler*-Apparat oder der Verbrennungswärme in der Mikrobombe nach *Roth*, die Kampferkryoskopie nach *Rast-Pirsch* oder die Mikro-p_H-Messung nach *Fuhrmann*.

Die einzige zusammenfassende Publikation hinsichtlich der Ermittlung physikalischer Kenngrößen ist das letzte Kapitel in der „Quantitativen organischen Mikroanalyse" von *F. Pregl-H. Roth*. Sie ist nicht mehr als eine Anweisung für den Organiker zur ergänzenden Identifizierung seiner Substanzen nach erfolgter Elementaranalyse. Die beschriebenen Methoden sind veraltet; der ebullioskopische *Pregl-Beckmann*-Apparat wird nicht mehr gebaut, mit dem osmometrischen Verfahren von *Barger* wird sich heute niemand mehr abmühen, der Halb-Mikromethode von *Rieche-Swietoslawski* hängen prinzipielle Fehler an, und die statische Siedepunktsbestimmung nach *Schleiermacher* im Aluminiumblock ist zu schwerfällig.

Bei der großen Bedeutung der physikalischen Chemie für die moderne Naturwissenschaft und Technik ist es an der Zeit, mit den Mitteln der Mikrochemie einzusetzen; hier bietet sich für die Zukunft ein weites Feld. Die Vorteile, die daraus erwachsen, liegen auf der Hand: Ersparnis an Zeit und Arbeitskraft, minimaler Aufwand an Raum, Apparatur, Stoff und Energie; Vorteile, die heute zu Forderungen geworden sind, die an wissenschaftliche Arbeit selbstverständlich gestellt werden.

Von unserer Arbeitsgemeinschaft an der Universität Wien werden auf der Basis gründlicher literarischer Vorarbeit planmäßig Mikromethoden zur Bestimmung mechanischer und thermischer Konstanten erprobt und neu entwickelt. Das sind die Verfahrensweisen zur Ermittlung der Dichte, der Oberflächenspannung, des Koeffizienten der inneren Reibung, des Schmelz- und Siedepunkts, der kritischen Temperatur, der Dampfdruckkurve, der Verbrennungswärme, der spezifischen Wärme und der Lösungs-, Schmelz- und Verdampfungswärme. Das erste Kapitel dieses Programms, die Bestimmung des Molargewichts, liegt abgeschlossen vor.

A. Molargewichtsbestimmung im Gaszustand.

1. Bestimmung aus der Dampfdichte (vaporimetrisch).

Die Methoden zur Bestimmung des Molargewichts aus der Dampfdichte unterscheiden sich prinzipiell darin, welche von den in die Gasgleichung einzusetzenden Größen durch die Versuchsbedingungen festgelegt sind und welche sich während des Versuchs einstellen. Sind Masse, Temperatur und Druck experimentell gegeben, so kann das Volumen gemessen werden; es wird das Verfahren von *V. Meyer* angewendet. Soll hingegen, nach *Ph. Blackmann*, die Druckzunahme im System ermittelt werden, und dieser Vorgang erscheint im Hinblick auf die Verwendung geringer Substanzmengen besonders günstig, dann müssen Masse, Temperatur und Volumen bekannt sein. Wurden Temperatur, Druck und Volumen als unabhängige Variable gewählt, so wird nach *A. Dumas* das Molargewicht durch eine Wägung bestimmt, und sind nur Masse und

Temperatur angebbar, dann müssen nach *Gay-Lussac-Hofmann* Druck und Volumen am quecksilbergefüllten Rohr abgelesen werden. Von all diesen vaporimetrischen Verfahrensweisen gibt es Mikromodifikationen, die in der Literaturübersicht am Ende der Darstellung unserer Methodik zusammengefaßt sind. Sie sind fast alle Spezialmethoden, zur Lösung eines bestimmten Problems erfunden — etwa zur Ermittlung des Molargewichts in geringer Menge anfallender organischer Substanz, deren Verdampfungspunkt sehr hoch liegt — oder mehr weniger geglückte Versuche, den Makroapparat im Mikromaßstab zu erproben. Daraus folgt, daß der Anwendungsbereich dieser Methoden innerhalb enger Grenzen liegt, daß die apparative Anordnung größtenteils unhandlich und daß keine brauchbare Arbeitsvorschrift vorhanden ist. Unsere Bemühungen waren darauf gerichtet, *echte* Mikromethoden zu entwickeln, die, vielseitig anwendbar, mit standardisiertem Gerät rasch, leicht und sicher genaue Resultate liefern und dadurch die Makromethode ebenso übertreffen wie eine Kohlenwasserstoffbestimmung nach *Pregl* die ursprüngliche *Liebig*sche Verbrennung. Zu diesem Zwecke haben wir aus dem vorhandenen Material die einzige echte Mikromethode, das Quecksilberverdrängungsverfahren von *Niederl*, das „in makro" undurchführbar wäre, ausgewählt, eine verbesserte Vorrichtung bauen lassen und in zahlreichen Versuchen geprüft. Wir haben ferner nach dem Prinzip von *Blackmann* eine Mikromethode ausgearbeitet, die in bezug auf Einfachheit und Eleganz allen bekannten Dampfdichteverfahren überlegen ist und sich vorzüglich für Serienbestimmungen eignet. Endlich haben wir einen Apparat im Bau, der zur Bestimmung des Molargewichts bei beliebigem Druck dienen soll.

Verfahren nach *Niederl*.[1]

Theorie der Methode.

Im Verfahren von *Niederl* wird an Stelle von Luft *(V. Meyer)* Quecksilber durch den Dampf der Substanz verdrängt, dessen Menge durch Wägung bestimmt wird. Es ist daher das Volumen des Dampfes (in ml)

$$v = \frac{g - c\,(t_2 - t_1)}{\varrho} + v_S,$$

wenn

g die verdrängte Quecksilbermenge (g)
c die für den Celsiusgrad zufolge der Wärmeausdehnung verdrängte Quecksilbermenge (g)
$t_2 - t_1$ die Differenz zwischen End- und Anfangstemperatur (° C)

[1] *J. B. Niederl*, Z. analyt. Chem. **77**, 169 (1929). — *J. B. Niederl* und *Wm. J. Saschek*, Mikrochem. **11**, 237 (1932). — *J. B. Niederl, O. R. Trautz* und *A. A. Plentl*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**, 252 (1936).

ϱ die Dichte des Quecksilbers bei t_2
v_S das Volumen der Substanz (Einwaage/Dichte; ml)
bedeuten.

Da dieses Dampfvolumen unter besonderen Druckbedingungen, die durch den Bau des Apparats gegeben sind, steht, muß der Barometerdruck korrigiert werden. Der Gesamtdruck bei der Endtemperatur ist

$$p = p_1 + p_2 - p_3 + p_4,$$

wenn

p_1 den Barometerdruck (mm Hg; abgelesen)
p_2 den Zusatzdruck (mm Hg, abgelesen am Verdampfer)
p_3 den Dampfdruck des Quecksilbers bei t_2 (s. *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., Hw. II, S. 1335; ausgeglichene Werte)[1a]
p_4 den Korrektionsdruck, entsprechend der Kapillardepression des Quecksilbers im Ableitrohr (+ 8 mm Hg für einen Kapillardurchmesser von 2 mm), Reduktion der Barometerablesung (s. *F. Kohlrausch*, Lehrbuch der praktischen Physik, 17. Aufl., Leipzig 1935, Tab. 11, S. 894), Reduktion des Zusatzdruckes (wegen Dichteänderung des Quecksilbers in dem Teil des Ableitrohres, der sich im Bereich des Heizmantels befindet:
für $t_2 = 100° \ldots -1$ mm; $t_2 = 180° \ldots -2$ mm; $t_2 = 320° \ldots -3{,}5$ mm Hg)

bedeuten.

Die beiden so errechneten Zustandsgrößen werden in die Gasgleichung eingesetzt; es ergibt sich das Volumen unter normalen Bedingungen und daraus die Dampfdichte bezogen auf Luft, wenn g die Einwaage in g bedeutet

$$d = \frac{g \cdot 760 \cdot (273{,}16 + t_2)}{p \cdot v \cdot 273{,}16 \cdot 0{,}0012928}.$$

Da die Molargewichte sich verhalten wie die Dampfdichten, wird mit dem mittleren Molargewicht der Luft (28,98) multipliziert und das Molargewicht der untersuchten Substanz nach Zusammenziehung der Faktoren aus der Formel

$$M = 62367 \frac{g\,(273{,}16 + t_2)}{p \cdot v}$$

gefunden.

Der Apparat (Abb. 1a, Gesamtansicht).[2]

Der Apparat besteht aus einem Rundkolben K mit tangential ange-

[1a] Neuere Tabelle s. Taschenbuch für Chemiker und Physiker, herausg. von *J. D'Ans* und *E. Lax*. Berlin 1943. S. 865.
[2] Hersteller P. Haack, Wien IX.

setztem Hals, in dessen Schliff S_1 ein *Liebig-* oder ein Luftkühler L eingesetzt werden kann. Inmitten des Kolbens K, der zur Aufnahme einer konstant siedenden Heizflüssigkeit dient, ist das birnförmige Verdampfungsgefäß V eingeschmolzen. Es ist mit einer roten Millimeterteilung versehen, deren Nullpunkt im Schnitt zwischen seiner vertikalen Achse und der horizontalen des kapillaren Ableitrohres A liegt, damit der Zusatzdruck direkt ablesbar wird. Der Schliff S_2 verbindet den Hals des Verdampfers mit dem Ableitrohr und ist durch Glashäkchen und Spiralfedern gesichert. Mit einem Gummistopfen ist das nach unten gebogene Zentrifugenröhrchen C angeschlossen, das als Auffanggefäß für das während des Versuchs verdrängte Quecksilber bestimmt ist. Durch den Kühler wird an einem flexiblen Draht ein *Anschütz*-Thermometer eingeführt, in dessen Bereich der Verdampfungspunkt der zu untersuchenden Substanz liegt. Für die Beschickung des Apparats mit Quecksilber haben wir eine besondere Füllvorrichtung (Abb. 1 b) entwickelt.

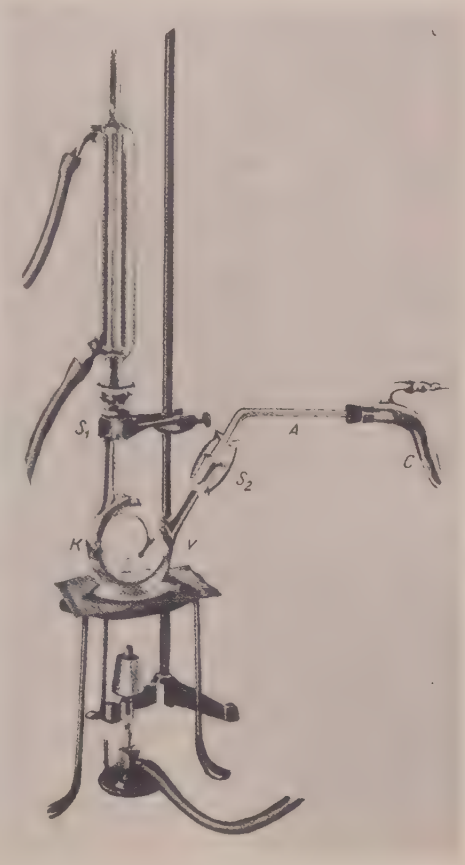


Abb. 1 a.

Das Verfahren.

Vor Beginn der Bestimmungen wird die Konstante c, das ist die für den Celsiusgrad zufolge der Wärmeausdehnung (von Hg und Glas) verdrängte Quecksilbermenge in Gramm ermittelt, indem man einen Leerversuch ausführt (Wägekapillare zugeschmolzen).

Beispiel:

Zentrifugenröhrchen leer	12,1278 g	$t_1 =$	13,4° C
„ mit Hg .	15,0140 g	$t_2 =$	101,2° C $c = 0{,}03287$ g/° C
verdrängte Hg-Menge.....	2,8862 g	$\Delta =$	87,8° C
Zentrifugenröhrchen leer	12,1278 g	$t_1 =$	14,0° C
„ mit Hg .	14,9772 g	$t_2 =$	101,3° C $c = 0{,}03264$ g/° C
verdrängte Hg-Menge.....	2,8494 g	$\Delta =$	87,3° C

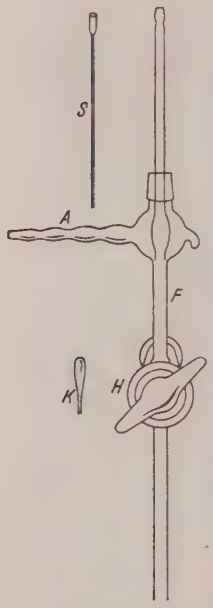


Abb. 1 b.

Durchführung einer Bestimmung.

Der Apparat wird gereinigt (Säure, aqu. dest., Alkohol, Äther),[3] sorgfältig getrocknet (beim Herausnehmen aus dem Trockenschrank Mündungen verschließen) und *vollkommen luftfrei* mit reinem trockenem Quecksilber gefüllt. Da sich bei unseren Versuchen gezeigt hat, daß es recht schwierig ist, keine Luftblasen in das Quecksilber zu bekommen, wenn man nach *Niederl* die Probe einfach überschichtet, nehmen wir die Füllung in folgender Weise vor. Wir kippen den Apparat (noch ohne Ableitrohr und ohne Wägekapillare) um 180° und setzen in den Schliff im Hals des Verdampfers unsere Füllvorrichtung (Abb. 1 b, *F*) ein. Sie trägt am oberen, in den Apparat einzuführenden Ende, ein kurzes Stück dünnen Gummischlauchs, der sich der Biegung zwischen Birne und Hals gut anschmiegt; das andere Ende taucht in das Quecksilbervorratsgefäß ein. Am Ansatz *A* wird der Schlauch zur Wasserstrahlpumpe befestigt und endlich vorsichtig der Hahn *H* geöffnet. Das Quecksilber wird langsam in kleinen Tröpfchen in die Birne gezogen, bis es die Biegung erreicht, dann wird der Hahn geschlossen und der Apparat wieder in normale Lage gebracht. Erst jetzt wird in eine kurze Wägekapillare (Abb. 1 b, *K*), deren Gewicht bestimmt worden ist, die zu untersuchende Substanz eingesogen,[4] gewogen

[3] Wenn nach einer Serie von Bestimmungen die Werte schlecht werden, so muß der Apparat über Nacht mit Chromschwefelsäure gefüllt stehen bleiben.

[4] Die Kapillare wird mit der Öffnung nach unten in ein Absaugröhrchen eingeworfen, in dem sich die zu untersuchende Flüssigkeit befindet, und durch Saugen an der Pumpe vollkommen gefüllt, indem man die Mündung des Röhrchens mit dem Daumen verschließt und rasch öffnet. Feste Substanzen werden in nicht ausgezogene Kapillaren wie bei der Schmelzpunktsbestimmung eingebracht. In beiden Fällen haben die Kapillaren bereits die richtige

und die Kapillare auf ein mit Quecksilber gefülltes enges Schlauchstückchen, das auf einem Glasstab sitzt, gedrückt. Die Kapillare läßt sich so — eben vor Beginn der Bestimmung (leichtflüchtige Proben) — mühelos unter das Quecksilber in der Birne des Verdampfers bringen und steigt dann von selbst auf. Endlich wird mit einem fein ausgezogenen Röhrchen mit Gummikappe der Hals des Verdampfers bis zum Schliff angefüllt, das Ableitrohr eingesetzt, das dadurch teilweise voll wird, und Quecksilber bis zur Mündung zugegeben. Der Rundkolben wird zu zwei Drittel seines Rauminhalts mit einer Heizflüssigkeit beschickt, deren Siedepunkt nicht mehr als 10° über dem Verdampfungspunkt der Probe zu liegen braucht. Die von uns verwendeten Badflüssigkeiten waren:

	Siedepunkt
Wasser	100°
Amylalkohol.....	132°
p-Cymol.....	175°
Methylsalicylat.....	220°
Amylbenzoat	260°
Benzylbenzoat	323°

Beispiel: Zu untersuchende Substanz:
Naphthalin ..... Sdp. 218°
Heizflüssigkeit:
Methylsalicylat .... Sdp. 220°
Molargew. ber. 128,16
Molargew. gef. 125,54
$\Delta = -2\%$

Nun wird eine kleine *Boegel*sche Siedekapillare (Abb. 1 b, *S*) eingeworfen, der Kühler aufgesetzt, das Thermometer eingehängt (Kugel in der Flüssigkeit) und der Apparat zum Wärmeausgleich für 10 Minuten sich selbst überlassen, bevor die Anfangstemperatur t_1 abgelesen wird. Hat sich der Stand des Quecksilbers im Ableitrohr geändert, so wird ein wenig davon hinzugefügt und das inzwischen gewogene Zentrifugenröhrchen angeschlossen. Dann wird mit einem Brenner unmittelbar angeheizt (Drahtnetz), bis die Heizflüssigkeit zu sieden beginnt, 10 Minuten lang im Sieden erhalten, bis kein Quecksilber mehr verdrängt wird, und die Endtemperatur t_2 und der Barometerdruck festgestellt. Der Zusatzdruck p_2, der durch den Bau des Apparats gegeben ist, wird am Verdampfer in mm Hg abgelesen. Das Zentrifugenröhrchen wird abgenommen, in die Waage gehängt (an dem gebogenen Fortsatz, der zugleich die Verbindung nach außen herstellt) und gewogen. Die Dauer eines Versuches beträgt mit Probenahme 60 Minuten.

Versuchsprotokoll.

Untersuchte Substanz: Cumarin, Sdp. 291°, $\varrho = 0{,}935$; Badflüssigkeit: Benzylbenzoat, Sdp. 323°; $c = 0{,}03448$ g/° C; Raumtemperatur: 29° C; $\varrho_{Hg\,300°} = 12{,}876$.

Größe. Wir vermeiden so jede Umständlichkeit bei der Probenahme; vgl. die Originalarbeiten.

Einwaage mg	Verdr. Hg-Menge g	Temperatur °C	Druck mg Hg	Volumen ml	Molargewicht
16,805	85,6406	$t_1 = 29{,}4$	$p_1 = 745$	$v_{Hg} = 4{,}957$	ber. 146,14
5,608	12,1282	$t_2 = 310{,}4$	$p_2 = 110$	$v_S = 0{,}01198$	gef. 148,85
11,197	73,5124	$\Delta = 281{,}0$	$p_3 = 304{,}7$	$V = 4{,}95898$	$\Delta = +2\%$
			$p_4 = 0{,}7$		
			$P = 551{,}0$		

Zur Feststellung, ob eine Substanz unzersetzt verdampft, kann die Bestimmung wiederholt werden, indem man sofort nach Abnahme des Zentrifugenröhrchens ein anderes, frisch mit Quecksilber gefülltes, mit der Biegung nach oben (ohne Fortsatz) anschließt. Beim Abkühlen des Apparats wird Quecksilber eingesogen, und es läßt sich an derselben Probe von einer beliebigen Anfangstemperatur unter dem Siedepunkt der Substanz aus eine Vergleichsbestimmung durchführen.

Beispiel: Untersuchte Substanz: Amylalkohol; Badflüssigkeit: p-Cymol.

Einwaage mg	$t_1°$	$t_2°$	V ml	P mm	Molargewicht ber.	Molargewicht gef.	Δ %
6,970	19,6	177,2	2,6613	810,6	88,15	87,51	— 0,7
6,970	51,8	177,0	2,6244	841,1	88,15	88,65	+ 0,6
6,970	60,0	177,0	2,6423	841,6	88,15	88,00	— 0,2
6,970	59,0	177,0	2,6510	841,1	88,15	87,80	— 0,4

Gegenüberstellung der von Niederl und uns (K.) an verschiedenen Substanzen erzielten Ergebnisse.[5]

	Einwaage mg	$t_1°$	V ml	P mm	Molargewicht ber.	Molargewicht gef.	Δ%
Äthyläther, Badflüssigkeit Wasser:							
Niederl ...	7,591	100,1	3,066	803	74,12	71,78 (73,9)	— 3,2
K.	5,810	100,7	2,1525	844,7	74,12	74,52	+ 0,6
Aceton, Badflüssigkeit Wasser:							
Niederl ...	10,668	99,9	5,082	819	58,08	59,64 (59,6)	+ 2,7
K.	4,172	100,7	1,9540	855,7	58,08	58,19	+ 0,2
Chloroform, Badflüssigkeit Wasser:							
Niederl ...	16,121	99,0	3,809	827	119,39	118,79 (118,7)	— 0,5
K.	12,851	101,3	2,9446	847,6	119,39	120,27	+ 0,7
Methylalkohol, Badflüssigkeit Wasser:							
Niederl ...	5,556	100	4,585	852	32,04	33,10 (32)	+ 3,3
K.	6,707	99,8	5,7247	846,4	32,04	32,20	+ 0,5

[5] Die Zahlen in den Klammern sind die von *Niederl* angegebenen Werte; die gefundenen Molargewichte wurden, um einen Vergleich mit unseren Zahlen zu ermöglichen, genauer aus den Versuchsdaten errechnet.

	Einwaage mg	$t_1°$	V ml	P mm	Molargewicht ber.	gef.	Δ %
Äthylalkohol, Badflüssigkeit Wasser:							
Niederl ...	4,552	100	2,666	852	46,07	46,64 (46)	+ 1,2
K.	5,747	100,6	3,4247	857,0	46,07	45,64	— 0,9
Benzol, Badflüssigkeit Wasser:							
Niederl ...	6,875	100,1	2,470	808	78,11	80,19 (80,6)	+ 2,7
K.	2,845	100,7	0,9778	850,3	78,11	79,78	+ 2,1
Brombenzol, Badflüssigkeit p-Cymol:							
Niederl ...	3,047	180	0,625	839	157,02	164,22 (164)	+ 4,6
Brombenzol, Badflüssigkeit Methylsalicylat:							
K.	13,745	223,9	3,3013	823,7	157,02	156,71	— 0,2
Naphthalin, Badflüssigkeit α-Naphthylmethyläther:							
Niederl ...	6,062	267	2,135	750	128,16	127,50 (128)	— 0,5
Naphthalin, Badflüssigkeit Methylsalicylat:							
K.	8,517	222,6	2,4814	809,6	128,16	125,54	— 2,0
Benzylalkohol, Badflüssigkeit α-Napthylmethyläther:							
Niederl ...	10,125	268	4,007	764	108,13	111,63 (110)	+ 3,3
Benzylalkohol, Badflüssigkeit Methylsalicylat:							
K.	11,226	224,2	3,8684	816,6	108,13	110,25	+ 2,0
Benzoesäure, Badflüssigkeit Benzylbenzoat:							
Niederl ...	3,096	319	1,952	503	122,12	116,45 (119)	— 4,6
K.	8,128	291,5	3,6201	652,2	122,12	121,24	— 0,7
Thymol, Badflüssigkeit α-Naphthylmethyläther:							
Niederl ...	7,899	268	2,449	740	150,21	147,11 (147)	— 2,0
Thymol, Badflüssigkeit Benzylbenzoat:							
K.	12,117	307,6	5,2177	547,2	150,21	153,73	+ 2,4
Diphenylamin, Badflüssigkeit Benzylbenzoat:							
Niederl ...	9,170	318	4,016	499	169,22	168,70 (169)	— 0,3
K.	9,614	308,8	3,7543	538,8	169,22	172,47	+ 2,0

Andere Substanzen:

Anilin:	Toluol:	Pentan:
Molargew.ber. = 93,12	Molargew.ber. = 92,13	Molargew.ber. = 72,15
Molargew.gef. = 92,74	Molargew.gef. = 93,59	Molargew.gef. = 70,97
Δ = — 0,4%	Δ = + 1,6%	Δ = — 1,6%
Phenol:	o-Xylol:	Pyridin:
Molargew.ber. = 94,11	Molargew.ber. = 106,16	Molargew.ber. = 79,09
Molargew.gef. = 94,63	Molargew.gef. = 103,91	Molargew.gef. = 78,39
Δ = + 0,5%	Δ = — 2,1%	Δ = — 0,8%
Phenetol:	Tetrachlorkohlenstoff:	Cyclohexan:
Molargew.ber. = 122,16	Molargew.ber. = 153,84	Molargew.ber. = 84,16
Molargew.gef. = 123,48	Molargew.gef. = 155,37	Molargew.gef. = 85,77
Δ = + 1,0%	Δ = + 1,0%	Δ = + 2,0%

Andere Mikromethoden nach dem Prinzip von *V. Meyer*.

W. Nernst, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **9**, 622 (1903). — *L. Löwenstein*, Z. physik. Chem., **54**, 707 (1906). — *H. v. Wartenberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 381 (1906); Z. anorg. allg. Chem. **56**, 320 (1908) (Dampfdichtebestimmung bei hohen Temperaturen in Iridiumapparatur). — *E. W. Blank*, J. chem. Educat. **8**, 546 (1931) (einfacher Apparat, zusammengestellt aus Geräten, die sich in jedem Laboratorium vorfinden). — *Lakshminayaran en Nayak*, J. Indian chem. Soc. **8**, 599 (1931) (verkleinerter *V. Meyer*-Apparat, Genauigkeit der Volummessung 0,01 ml). — *P. de Ceuster*, Natuurwetensch. Tijdschr. **15**, 189 (1933) (verkleinerter *V. Meyer*-Apparat, Genauigkeit der Volummessung 0,003 ml). — *E. V. Britzke* und *E. Hoffmann*, Mh. Chem. **71**, 317 (1938) (Dampfdichtebestimmung bei hohen Temperaturen in Quarzapparatur). — *U. v. Weber*, Z. angew. Chem. **52**, 34 (1939) (Präzisionsmethode, halbmikro; Genauigkeit der *V. Meyer*-Methode um das Zehnfache vergrößert; Hersteller des Apparats Hormuth, Inh. W. Vetter, Heidelberg).

Mikro-*Dumas*-Verfahren.

E. H. Riesenfeld und *G. M. Schwab*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2088 (1922). — *E. W. Blank*, Mikrochem. **13**, 149 (1933).

Mikro-*Gay-Lussac-Hofmann*-Verfahren.

J. A. Sanchez, An. Asoc. quim. argent. **13**, 478 (1925). — *E. W. Blank* and *M. L. Willard*, J. chem. Educat. **9**, 1819 (1932).

Verfahren von *Volmer*.

M. Volmer, Z. physik. Chem., *Bodenstein*-Festband **1931**, 863.

Mikro-*Blackmann*-Verfahren.

Theorie der Methode.

Das vereinigte Gasgesetz

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} \tag{1}$$

wird zunächst auf die im *Luftmanometer* eingeschlossene Luftmenge angewendet.

Wird

$p_1 = p$ dem Atmosphärendruck

$v_1 = L$ der Länge[6] der eingeschlossenen Luftsäule bei der Anfangstemperatur t_1

$v_2 = l$ der Länge der eingeschlossenen Luftsäule bei der Endtemperatur t_2

gleichgesetzt, so ergibt sich für p_2, den Druck der Luft im Manometer und damit für den Gesamtdruck des Dampf-Luft-Gemisches im Kölbchen bei der Endtemperatur:

$$p_2 = \frac{p\,L\,(273 + t_2)}{l\,(273 + t_1)} \tag{2}$$

[6] An Stelle der Volumina treten die abgelesenen Längen, weil der Faktor q für den Querschnitt sich heraushebt.

Gleichung (1) wird nun auf die im *Kölbchen* vorhandene Luftmenge angewendet und

$p_1 = p$ dem Atmosphärendruck

$v_1 \quad V + H$ der Summe aus dem Volumen[7] des Kölbchens und der Höhe[8] der Luftsäule *über* dem Quecksilberfaden im Luftmanometer bei der Anfangstemperatur t_1

$v_2 \quad V + h$ bei der Endtemperatur t_2

gleichgesetzt.

Dann ist p_2', der Druck der Luft im Kölbchen bei der Endtemperatur:

$$p_2' = \frac{p\,(V+H)\,(273+t_2)}{(V+h)\,(273+t_1)}. \tag{3}$$

Nach dem Gesetz von *Dalton* ist der Druck p_3 des Dampfes der Substanz gleich der Differenz zwischen Gesamtdruck und dem Partialdruck der Luft:

$$p_3 = p\,\frac{(273+t_2)}{(273+t_1)}\left[\frac{L}{l} - \frac{V+H}{V+h}\right]. \tag{4}$$

Das Normalvolumen des Dampfes ist:

$$v_0 = \frac{p_3\,(V+h)\,273}{760\,(273+t_2)} \tag{5}$$

und wenn g die Einwaage der Substanz in Milligramm war, die absolute Dampfdichte $\frac{g}{v_0}$; die Dampfdichte bezogen auf Wasserstoff

$$d = \frac{g}{v_0} \cdot 11127. \tag{6}$$

Das Molargewicht der verdampften Substanz ergibt sich, da die Dampfdichten sich wie die Molargewichte verhalten, durch Multiplikation mit 2. Wird nun aus Gl. (4) und (5) in Gl. (6) eingesetzt, so ergibt sich:

$$d = \frac{30958\,g\,l\,(273+t_1)}{p\,(V+h)\left(L - l\,\frac{V+H}{V+h}\right)}. \tag{7}$$

Da H und h bei unseren Versuchen im Vergleich zu dem Volumen des Kölbchens sehr klein sind, wurde den Berechnungen die nachstehende Formel zugrunde gelegt:

$$M = 2 \cdot \frac{30958\,g\,l\,(273+t_1)}{p\,V\,(L-l)} \tag{8}$$

Hat sich beim Verschließen des Kölbchens der Druck innen geändert, dann ergibt sich eine andere Ablesung für L, L_c (L corr.) und da $p\,L = p'\,L_c$, ist in Gl. (8) p durch $p\,\frac{L}{L_c}$ und L durch L_c zu ersetzen:

$$M = 2 \cdot \frac{30958\,g\,l\,L_c\,(273+t_1)}{p\,L\,V\,(L_c-l)}. \tag{9}$$

[7] Manometer- und Wägekapillare befinden sich bei der Volumbestimmung im Kölbchen.

[8] An Stelle der Volumina treten die abgelesenen Höhen.

Makroverfahren.[9]

Der von *Blackmann* verwendete Apparat besteht aus einem dickwandigen Glaskölbchen, in das eine Kapillare mit kurzem Quecksilberfaden am offenen Ende (Luftmanometer) und ein Wägegläschen mit der zu untersuchenden Substanz eingebracht werden. Das Kölbchen wird zugeschmolzen (Abb. 2 b, *a* und *b*) und in ein Dampfbad (konstant siedende Heizflüssigkeit) eingehängt (Abb. 2 b, *a*) oder mit einem Schutzrohr umgeben (Abb. 2 b, *b*) in einem Verbrennungsofen 50° über den normalen Siedepunkt der Substanz erhitzt. An der mit beliebiger Teilung versehenen Kapillare wird zu Beginn und am Ende des Versuches die Länge des eingeschlossenen Luftsäulchens auf 0,5 mm genau mit einem Zirkel gemessen und Temperatur und Barometerdruck festgestellt. Das dem Dampf-Luft-Gemisch vorgegebene Volumen wird ermittelt, indem man das Kölbchen an der Spitze aufschneidet und aus einer Bürette mit Wasser füllt. Zur Vermeidung dieser Volumbestimmung empfiehlt Verfasser ein Kölbchen mit konischem Mundstück (Abb. 2 b, *c*), dessen engerer Teil nach außen liegt und mit einem gasdicht eingeschliffenen Stopfen (für höhere Temperaturen hohl) verschlossen werden kann; sein Volumen wird (mit Manometer und Wägegläschen) ein für allemal bestimmt. Die Form des Verschlusses ist *wesentlich*; je größer der Druck im Kölbchen wird, desto dichter schließt der Stopfen, so daß das Kölbchen unter Umständen nur durch Abkühlen geöffnet werden kann.

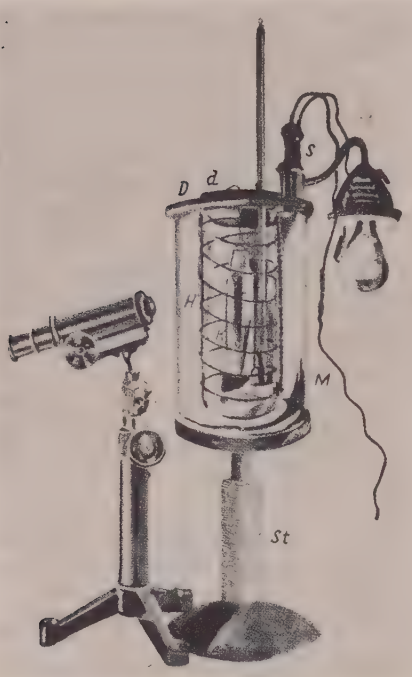


Abb. 2 a.

Mikroverfahren.

Die Apparatur (Abb. 2 a, Gesamtansicht).

Auf einem Stativ *St* befindet sich ein elektrisch geheiztes Luftbad,

[9] *P. Blackmann*, Z. physik. Chem., **63**, 48, 635 (1908); **65**, 549 (1909).

das in unserem Laboratorium entwickelt worden ist, um die verschiedensten Mikrogeräte auf Temperaturen bis zu 300° C zu bringen.[10] Das Bad besteht aus einem Mantelgefäß *M* mit breitem Rand, auf dem mit Klammern ein Eternitdeckel *D* befestigt ist, und einem Heizgefäß *H* (Duranglas), das durch einen von unten her an den Deckel angeschraubten Eternitring, der es am Rand hält, fest eingepaßt ist. Von der einen Klemme des Steckers *S* läuft eine Heizwicklung aus Cekasband (normal, 1,6 mal 0,125 mm, Nennquerschnitt 0,2 qmm, Widerstand 5,60 Ohm/m) in einer Länge von 1 m frei um das Heizgefäß; die Ableitung zur anderen Klemme erfolgt durch einen stärkeren Draht, der durch Steatitperlen isoliert ist. In den Eternitdeckel *D* ist für jeden Apparat ein kleinerer Deckel *d* einsetzbar, der mit den erforderlichen Bohrungen versehen ist. In Verbindung mit einem stufenlos regelbaren Widerstand und einem Ampèremeter läßt sich das Bad mit verschiedener Heizgeschwindigkeit auf beliebige Temperatur bringen und dort konstant halten (s. Tabelle zum Heizbad).

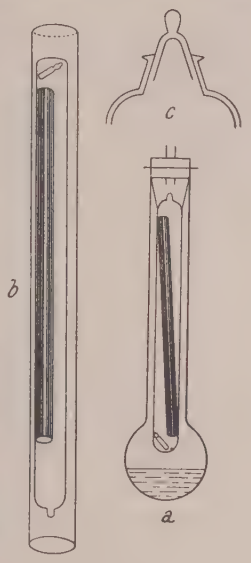


Abb. 2 b.

Abb. 2 c.

In das Bad wird an einem feinen Draht das Kölbchen *K* eingehängt, das nach dem Vorschlag von *Blackmann* gestaltet ist (Abb. 2 c)[11], und in die andere Bohrung ein Thermometer eingesteckt. Die Kölbchen für das Makroverfahren hatten ein Volumen von rund 70 bis 100 ml, unsere Kölbchen ein Volumen von 15 bis 19 ml; die Luftmanometer „in makro" eine Länge von 30 bis 40 cm, unsere Meßkapillaren eine Länge von 30 bis 40 mm. Bei der Dimensionierung unserer Kölbchen wurde darauf geachtet, daß sie einerseits noch gut handlich waren und anderseits das Volumen so klein als möglich gehalten wurde (Stopfen, Meß- und Wägekapillare konnten eben nebeneinander eingebracht werden). Die Substanz wird nicht in einem Wägegläschen, sondern in einer Wägekapillare (Abb. 2 c, *K*) eingeworfen. Der Ausgestaltung der Manometerkapillaren (Abb. 2 c, *M*) wurde besondere Sorgfalt gewidmet, damit die erforderliche

[10] Hersteller P. Hauck, Wien IX.

[11] Verfasser hat mit dieser Art von Kölbchen nicht gearbeitet, wie aus der Originalarbeit ersichtlich ist.

Genauigkeit der Ablesung auf 0,1 mm erzielt werden konnte. Sie trägt eine feine rote Ringteilung zur Vermeidung des parallaktischen Fehlers und ist mit weißer Belegung und Ziffern versehen, um die Messung zu erleichtern. Beobachtet wird mit einem Ablesemikroskop, das ebenfalls in unserem Laboratorium gebaut worden ist, weil infolge des Krieges keine Firma den Auftrag übernahm. Der Mikroskoptubus läßt sich nach allen Richtungen bewegen, nach oben und unten durch Zahntrieb im Stativ, nach vor- und rückwärts durch Schlitten, und ist um ein Kugelgelenk schwenkbar. Diese Beweglichkeit ist *wesentlich*, weil die Meßkapillare im Kölbchen die verschiedensten Stellungen einnimmt (Einstellen der Draufsicht), weil zugleich die Wägekapillare im Bild sein soll, damit der Verdampfungsvorgang mitbeobachtet wird, und weil bei freihängendem Apparat mühelos die durch die Beleuchtung gegebene beste Ansicht (störende Reflexionserscheinungen) gewählt werden kann. Hinter dem Heizbad befindet sich eine Lampe mit Mattglasbirne.

Das Verfahren.

Vor Beginn der Bestimmungen wird das Volumen des Kölbchens ermittelt, wenn Manometer- und Wägekapillare sich darin befinden. Dieses Volumen ist ein für allemal festgelegt durch Verwendung gleicher Wäge- und ein und derselben Manometerkapillaren, die dieselbe Nummer wie der Apparat trägt. Am Kölbchen ist ein Schildchen eingeätzt, auf dem das Volumen vermerkt wird, damit keine Irrtümer unterlaufen, wenn eine Serie von Apparaten in Gebrauch ist.

Volumbestimmung.

Das Kölbchen wird gereinigt (Säure, Aqu. dest., Alkohol, Äther), getrocknet, abkühlen gelassen und gewogen (samt den Kapillaren). Dann werden beide Kapillaren durch Einsaugen an der Pumpe mit Wasser (Aqu. dest., ausgekocht) gefüllt, das Kölbchen ebenfalls unter Neigen gefüllt, damit im Hohlstopfen keine Luftblasen zurückbleiben, und, während man den Stopfen in den Schliff zieht, aus der Spritzflasche Wasser überlaufen gelassen. Das Kölbchen wird abgewischt, an der Luft trocknen gelassen, in die Waage gehängt (zum Temp.-Ausgleich) und bei der Wägung die Temperatur notiert. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt das Wassergewicht, das noch mit dem der Wägetemperatur entsprechenden Faktor aus Tabelle 3 in *F. Kohlrausch*, Praktische Physik, S. 888, multipliziert werden muß (f = dem Volumen V eines Glasgefäßes bei 18°, dessen Wasserinhalt bei der beobachteten Temperatur mit Messinggewichten in Luft von der Dichte 0,00120 g/ccm gewogen, 1 g beträgt, in ml). Man erhält so das Volumen des Kölbchens bei 18° unter Berücksichtigung der Wägetemperatur (Dichte des Wassers, Ausdehnung

des Glases) und der Reduktion auf den luftleeren Raum. Das Volumen der Manometerkapillaren wird gesondert durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt und vom Gesamtvolumen abgezogen.

Beispiel:

Leergewicht g	bei t° C	Wassergewicht g	bei t° C	f	V ml	V (mittel) ml
17,9630	22,0	34,8840	22,0	1,00320	16,975	
17,9611	22,2	34,9070	22,2	1,00324	17,000	17,000
17,9614	20,2	34,9126	20,2	1,00293	17,000	

Meßkapillare:

Leergewicht: 1,6826 g $t = 22{,}4$° C $v = \frac{0{,}0960}{13{,}5408} = 0{,}00709$ 17,000 −0,0071

mit Hg gefüllt: 1,7786 g $\varrho_{Hg} = 13{,}5408$ 16,9929

0,0960 g

$V_{korr} = 16{,}9929$

Molargewichtsbestimmung.

Das Kölbchen wird gereinigt (Säure, Aqu. dest., Alkohol, Äther), im Trockenschrank bei 110° C getrocknet und zum Abkühlen aufgehängt. Die Manometerkapillare wird ebenfalls *sorgfältigst* gereinigt, und zwar durch Aufsaugen der genannten Waschflüssigkeiten in kleinen Absaugröhrchen, in die die Kapillare umgekehrt eintaucht (die Mündung wird hierbei mit dem Daumen verschlossen). Zuweilen macht es Schwierigkeiten, die Flüssigkeit wieder herauszusaugen; dann muß ein trockenes Absaugröhrchen, auf dessen Boden sich etwas Glaswolle befindet (beim Schütteln springt leicht ein Stück des geschliffenen Randes ab), eingeschaltet werden. Nach dem Trocknen wird die Kapillare nur mehr mit einer Pinzette, deren Spitzen mit Gummi überzogen sind, angegriffen. Man bringt sie in ein Absaugröhrchen, das mit wenig *völlig reinem und trockenem* Quecksilber gefüllt ist, und saugt einen Faden von 4 mm ein; einen geringen Anteil entfernt man durch gelindes Klopfen, damit ein Spielraum bleibt, falls bei unvorsichtiger Handhabung des Stopfens eine korrigierte Länge L_c sich einstellen sollte. Das Einsaugen durch Erhitzen haben wir aufgegeben, um die Kapillaren zu schonen und weil sich die richtige Länge des Fadens schwerer erzielen läßt. Die Meßkapillare wird in den Apparat eingebracht, indem man sie vorsichtig hineingleiten läßt, damit die Lage des Quecksilbersäulchens nicht durch Rückstoß verändert wird, und das Kölbchen neben einem Thermometer zum Temperaturausgleich aufgehängt. Die Wägekapillare wird in einem kleinen Gläschen, dessen Gewicht durch ein Tarafläschchen ausgeglichen ist, gewogen, umgekehrt in ein Absaugröhrchen mit der zu bestimmenden Sub-

stanz eingeworfen, durch Saugen an der Pumpe gefüllt, kurz über der kleinen Flamme eines Mikrobrenners erwärmt, um die außen anhaftende und innen überschüssige Flüssigkeit zu entfernen, und abkühlen gelassen. Die zweite Wägung ist sehr rasch durchzuführen, wenn es sich um Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck handelt, doch haben wir festgestellt, daß das Gewicht konstant bleibt, wenn die Kapillaren genügend fein ausgezogen sind. Während die Wägekapillare auskühlt, wird an der Meßkapillaren die Länge L des eingeschlossenen Luftfadens abgelesen, an dem neben dem Kölbchen hängenden Thermometer die Temperatur ermittelt und der Barometerstand notiert (auf 0° C reduziert). Die gewogene Kapillare wird schnell in das Kölbchen eingeführt, der obere Rand innen mit wenig „fettfreiem Schmiermittel zäh, Merck Nr. 6564", ausgestrichen und der Stopfen langsam unter leichtem Drehen in den Schliff gezogen, wobei man das Kölbchen zur Vermeidung von Erwärmung am Schliff hält. Nun wird die Länge des eingeschlossenen Luftfadens neuerdings abgelesen; bei geschicktem Manipulieren stimmen die beiden Messungen überein, sonst wird die korrigierte Länge L_c als Ausgangspunkt gewählt. Das Kölbchen wird in das elektrisch geheizte Luftbad eingehängt, ein Thermometer eingesteckt und mit 2 Amp. angeheizt. Je nach der erforderlichen Endtemperatur (40° über dem normalen Siedepunkt der Substanz) wird die Stromstärke gesteigert (s. Tabelle zum Heizbad). Es ist für den Ausfall der Bestimmung *wesentlich*, mit welcher Geschwindigkeit angeheizt wird; hier lagen bei der Erprobung der Methode die größten Schwierigkeiten. Wird zu rasch erwärmt, so bleibt die dickwandige Kapillare in der Wärmeaufnahme zurück, das Druckgleichgewicht wird gestört und der Quecksilberfaden wandert einwärts, ohne daß Substanz verdampft. Es wird dadurch ein zu niedriger Wert für l, ein zu hoher für $L—l$ erhalten; die Werte für das Molargewicht fallen zu tief aus. Wird hingegen zu langsam erhitzt, so verdampft die Substanz nicht unter stetig steigendem Druck, es wird kein beobachtbares Druckmaximum erreicht; der Wert für l liegt zu hoch, die Differenz $L—l$ wird zu klein und die Molargewichte weichen beträchtlich nach oben ab. Man bringt daher mit der Manometer- auch die Wägekapillare in das Gesichtsfeld des Mikroskops, um das Verdampfen der Substanz mit der Bewegung des Quecksilberfadens zugleich überwachen zu können. Das Mikroskop wird so eingestellt (Tubusauszug), daß durch das Okularmikrometer die Millimeterteilung an der Meßkapillaren in Zehntelmillimeter unterteilt, durch entsprechende Neigung der parallaktische Fehler vermieden (Ringteilung) und gegen die weiße Belegung im durchfallenden Licht beobachtet wird. Den maximalen Stand des Quecksilberfadens, der kurze Zeit deutlich konstant bleibt, notiert man als l. Nach dem Abkühlen wird der Apparat durch Druck auf den Stopfen geöffnet und mit heißem Wasser das Schmiermittel weggewaschen.

Versuchsprotokoll:

Untersuchte Substanz: Aceton.

Einwaage	Festgelegte Größen	Beobachtete Größen	Molargewicht
19,244 mg	$V =$ 19,04 ml	$L =$ 33,0 mm	ber. 58,08
4,014 „	$p =$ 741,5 mm Hg (korr.)	$L_c =$ 33,0 „	gef. 58,24
15,230 mg	$t_1 =$ 20°	$l =$ 24,7 „	$\Delta = +0{,}3\%$
		$(L_c - l) =$ 8,3 mm	

Bemerkungen.

1. Stellt man bei einer anderen Temperatur (über dem Verdampfungspunkt der Substanz) das Druckgleichgewicht her, so erhält man den gleichen Wert für l, sofern die Substanz unzersetzt verdampft ist. Eine Bestimmung läßt sich also beliebig oft an derselben Einwaage prüfen, und die Anwendbarkeit der Methode auf die betreffende Substanz ist damit bewiesen.

2. Die Dauer des Versuches beträgt mit Probenahme 60 Minuten.

3. Es gibt nur zwei Fehlermöglichkeiten: a) Unreinheit der Manometerkapillaren oder des Quecksilbers (meistens Feuchtigkeit); erkennbar am Zurücksteigen des Quecksilberfadens beim Erwärmen; b) Undichtigkeit der Apparatur; erkennbar an *weitaus* zu hohen Werten für das Molargewicht.

Belegbestimmungen.

Relative Genauigkeit der Methode:[12]

Untersuchte Substanz: Pentan; $\text{Molargew.}_{\text{ber.}} = 72{,}15$.

Versuch Nr.	Molargewicht gef.	Abweichung vom ber. Wert (%)
1	69,01	— 4,4
2	72,84	+ 1,0
3	74,26	+ 2,9
4	69,26	— 4,1
5	68,88	— 4,6
Mittel ...	70,85	Mittel ... — 1,8

[12] Die Bestimmungen wurden von einer Assistentin durchgeführt, die den Apparat zum ersten Male in der Hand hatte.

Absolute Genauigkeit der Methode.

Gegenüberstellung der von *Blackmann* und uns an verschiedenen Substanzen erzielten Ergebnisse.[13]

Einwaage mg	l mm	t_1°	p mm	v ml	$L_c - l$ mm	Molargewicht ber.	Molargewicht gef.	Δ%
Äthyläther:								
makro								
281,0	155	16,0	752	88,2	161	74,12	(73,02) 73,04	—1,5
mikro								
12,593	36,7	22,4	751,5	18,87	8,1	74,12	73,62	—0,6
Schwefelkohlenstoff:								
makro								
426,5	146	16,5	763	99,5	176,5	76,13	(83,34) 83,26	+9,4
mikro								
18,326	23,2	19,5	745,8	12,93	10,3	76,13	77,33	+1,6
Chloroform:								
makro								
217,6	271,5	16,5	763	90,2	123,5	119,39	(124,66) 124,02	+4,4
mikro								
18,300	26,9	19,0	750,6	12,35	8,1	119,39	118,56	—0,7
Tetrachlorkohlenstoff:								
makro								
248,8	232	16,0	762	68,4	133	153,84	(149,08) 150,30	—3,1
mikro								
12,618	30,0	23,0	747,2	19,10	3,2	153,84	152,52	—0,8
Äthylalkohol:								
makro								
181,4	193	16,5	754	88,5	196,5	46,07	(47,89) 47,78	+3,7
mikro								
15,528	23,7	20,0	741,7	19,10	10,3	46,07	45,92	—0,3
Benzol:								
makro								
323,0	166	17,0	753	97,5	171	78,11	(76,73) 76,70	—1,8
mikro								
13,806	29,0	18,5	750,6	16,99	7,4	78,11	77,24	—1,1
			Andere Substanzen.					
Wasser:								
26,250	12,0	24	741,3	17,08	24,0	18,02	19,06	+ 5
Essigsäure:								
4,840	31,4	20	755.2	16.98	3,6	60,05	59,76	— 0,5
Essigsäureäthylester:								
15,192	28,7	23	747,2	17,08	6,9	88,10	90,82	+ 3

[13] Die Zahlen in den Klammern sind die von *Blackmann* angegebenen Werte; die gefundenen Molargewichte wurden, um einen Vergleich mit unseren Zahlen zu ermöglichen, genauer aus den Versuchsdaten errechnet.

Einwaage mg	l mm	t_1°	p mm	v ml	$L_c - l$ mm	Molargewicht ber.	gef.	Δ %
Methanol:								
5,001	28,0	20	754,7	16,98	6,2	32,04	32,00	0
Propylalkohol:								
8,301	30,0	20	750,7	17,08	6,0	60,09	58,76	— 2,2
n-Butylalkohol:								
13,435	27,0	22	733,1	16,68	7,6	74,12	71,34	— 3,5
tert. Butylalkohol:								
14,725	24,8	21	741,5	16,68	7,2	74,12	75,82	+ 2,3
Toluol:								
14,056	29,0	21	749,1	19,10	5,4	92,14	93,98	+ 2
Methyl-Äthylketon:								
17,820	26,6	21	744,2	16,68	9,6	72,11	72,44	+ 0,4
Piperidin:								
13,954	28,2	21	749,5	16,68	6,6	85,15	86,70	+ 1,9
Cyclohexan:								
14,287	28,1	22	745,9	16,68	7,0	84,16	84,26	0
Allylchlorid:								
5,638	32,7	23	746,4	17,08	3,4	76,53	78,02	+ 1,9

Die Methode konnte leider nicht an höher verdampfenden Substanzen erprobt werden, weil das „fettfreie Schmiermittel, Merck Nr. 6564" bei 130° flüssig wird, wie alle anderen Dichtungsmittel. Es muß daher erst ein geeignetes Material ausfindig gemacht werden; wir haben mit Oppanollösungen Versuche angestellt und hoffen, auf diesem Wege zum Ziel zu kommen.

Tabelle zum elektrischen Heizbad.

Zeit min.	1 Ampere		2 Ampere		3 Ampere		4 Ampere		5 Ampere	
	T. ° C	T.-Anstieg ° C/min	T. ° C	T.-Anstieg ° C/min	T. ° C	T.-Anstieg ° C/min	T. ° C	T.-Anstieg ° C/min	T. ° C	T.-Anstieg ° C/min
0	19,5		21,2		19,5		17,5		20,0	
		1,3		4,7		11,7		14,5		25,0
5	26,0		45,0		78,0		90,0		145,0	
		1,2		4,1		8,0		14,2		16,6
10	32,0		65,5		118,0		161,0		228,0	
		0,9		2,2		3,3		4,0		2,6
15	36,0		76,5		134,5		181,0		241,0	
		0,3		1,2		1,5		2,6		3,8
20	37,5		82,6		142,0		194,0		260,0	
		0,2		0,8		0,8		1,3		1,4
25	38,5		87,0		146,0		200,5		267,0	
		0,2		0,4		0,3		0,9		0,7
30	39,5		89,0		147,5		205,2		270,5	
		0,1		0,3		0,5		0,4		0,4
35	40,0		91,0		150,0		207,2		272,5	
		0,1		0,2		0,4		0,2		0,3
40	40,5		92,0		152,0		208,0		274,0	
		0,1		0,2		0,2		0,2		0,2
45	41,0		93,0		153,0		209,8		275,2	
		0,0		0,1		0,4		0,0		0,0
50	41,0		93,5		155,0		210,2		275,5	
	T_{max} = 46° C		T_{max} = 101° C		T_{max} = 165° C		T_{max} = 226° C		T_{max} = 293° C	

Die Temperaturmessung wurde in der Höhe der 2. Spirale der Heizwicklung (von unten) vorgenommen, also an einer verhältnismäßig ungünstigen

Stelle, um eine untere Grenze festzusetzen, bis zu der die Apparate eingehängt werden dürfen. Die maximalen Temperaturen in der mittleren Zone des Bades sind daher gesondert angeschrieben.

Andere Mikromethoden nach dem Prinzip von *Blackmann*.

1. *L. Hackspill* und *d'Huart*, Ann. Chimie (10), **5**, 122 (1926) (Kolben von bekanntem Volumen verbunden mit Manometer; Bestimmung des Molargewichts leichtflüchtiger Substanzen).

2. *A. C. Bratton* and *H. L. Lochte*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**, 365 (1932) (verkleinerter *Bleier-Kohn*-Apparat; Molargewichtsbestimmung bei beliebigem Druck).

3. *A. F. Colson*, Analyst **59**, 529 (1934) (verkleinerter *Blackmann*-Apparat; Verfahren wie in der Originalarbeit, Bestimmung des Molargewichts leichtflüchtiger flüssiger Substanzen).

4. *D. A. Peak* and *R. A. Robinson*, J. physic. Chem. **38**, 941 (1934) (*V. Meyer*-Apparat verbunden mit *Hempel*-Bürette und *McLoed*-Manometer; Molargewichtsbestimmung unter vermindertem Druck).

5. *C. E. Dent* and *R. P. Linstead*, J. chem. Soc. (London) **1938**, 175 (Verdampfer mit angeschmolzenem Glasfedermanometer; Bestimmung des Molargewichts organischer Substanzen bei hohen Temperaturen unter vermindertem Druck).

B. Molargewichtsbestimmung in Lösung.

2. Bestimmung aus der Dampfdruckerniedrigung (tensimetrisch).

Mikro-*Menzies*-Verfahren.

Theorie der Methode.

Die Beziehung zwischen dem osmotischen Druck einer verdünnten Lösung und der relativen Dampfdruckverminderung ist durch die Gleichung von *van 't Hoff*,

$$P = \frac{p - p'}{p} \cdot \frac{d \cdot 82{,}1 \cdot T}{M} \text{ Atm.} \qquad (1)$$

gegeben, wenn

P den osmotischen Druck
p den Dampfdruck des Lösungsmittels
p' den Dampfdruck der Lösung
d die Dichte des Lösungsmittels
M das Molargewicht des Lösungsmittels (im Dampfzustand)

bedeuten.

Anderseits ist nach *van 't Hoff*

$$P = 82{,}1 \cdot T \frac{n}{v} \text{ Atm.} \qquad (2)$$

und es ergibt sich durch Gleichsetzung die Beziehung von *Raoult*:

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{n \cdot M}{v \cdot d} = \frac{n}{N}. \qquad (3)$$

Wird die Dampfdruckverminderung nach *Menzies in Millimeter*

siedender Lösung abgelesen, so nimmt für einen Barometerdruck von 760 mm Hg Gl. (3) die Form

$$\frac{\Delta \cdot \delta}{13{,}595} = \frac{n \cdot M \cdot 760}{v \cdot d} \text{ mm Hg} \tag{4}$$

an, worin

Δ die abgelesenen Millimeter siedender Lösung
δ die Dichte der siedenden Lösung
n die Anzahl der im Volumen v gelösten Gramm-Moleküle
d die Dichte des Lösungsmittels beim normalen Siedepunkt

bedeuten.

Wird an Stelle von δ die kleinere Dichte des Lösungsmittels d eingesetzt, weil die Lage des Meniskus im Druckgleichgewicht durch die über der Lösung lagernde Dampfschicht mitbestimmt ist [statt δ müßte in Gl. (4) $\varrho_{\text{Fl.}} - \varrho_{\text{Dampf}}$ eingehen], so ergibt sich für eine Konzentration von 1 Mol/Liter

$$\Delta = \frac{M \cdot 760 \cdot 13{,}595}{1000\, d^2} = K_{760} \tag{5}$$

die Dampfdruckverminderung in Millimeter siedenden Lösungsmittels, die durch das Gramm-Molekül einer nichtflüchtigen Substanz im Liter der Lösung bei normalem Barometerdruck hervorgerufen wird, das ist *die tensimetrische Konstante* des betreffenden Lösungsmittels.

Das Molargewicht der zu untersuchenden Substanz wird aus der Formel

$$M_S = 1000 \frac{g \cdot K \cdot p}{v \cdot \Delta \cdot 760} \tag{6}$$

errechnet, wenn

g die Einwaage in mg
v das Volumen der Lösung in ml
p den herrschenden Barometerdruck (korr.) in mm Hg

bedeuten.

Der Apparat (Abb. 3, Gesamtansicht).[14]

Der Apparat von *Menzies* ist eigentlich ein *Landsberger*-Ebullioskop,[15] in dem das *Beckmann*-Thermometer durch einen eingeschliffenen Stopfen ersetzt und dessen Dampfeinleitungsrohr mit einer Teilung versehen worden ist. Durch diese Abänderung wird der Apparat zu einem Differentialmanometer, mit dem sich unmittelbar die Dampfdruckerniedrigung in Millimeter siedender Lösung statisch ermitteln läßt, an Stelle einer ungleich mühsameren dynamischen Bestimmung der Siedepunktserhöhung nach dem Dampfstromverfahren. Da der *Menzies*-

[14] Hersteller P. Haack, Wien IX.
[15] *W. Landsberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 458 (1898).

Apparat nach den in der Originalarbeit[16] angegebenen Dimensionen (Fassungsraum für die Lösung 50 ml, Länge *ohne* Kühler 30 cm, Skala der Meßkapillaren 140 mm) ein einigermaßen unhandliches Gerät sein dürfte, lag der Gedanke nahe, ihn im Maßstab 5:1 zu verkleinern und mit der zugleich verbesserten Mikroanordnung die erste brauchbare Mikromethode zur tensimetrischen Bestimmung des Molargewichts zu entwickeln. Auch in diesem Falle hat sich die Erfahrung *Pregls* bestätigt, daß der Übergang vom Makro- zum Mikroapparat nicht einfach durch Verringerung der Abmessungen sich vollzieht, sondern daß sich völlig neue Versuchsbedingungen ergeben, die ein eingehendes und zuweilen recht schwieriges Studium erfordern.

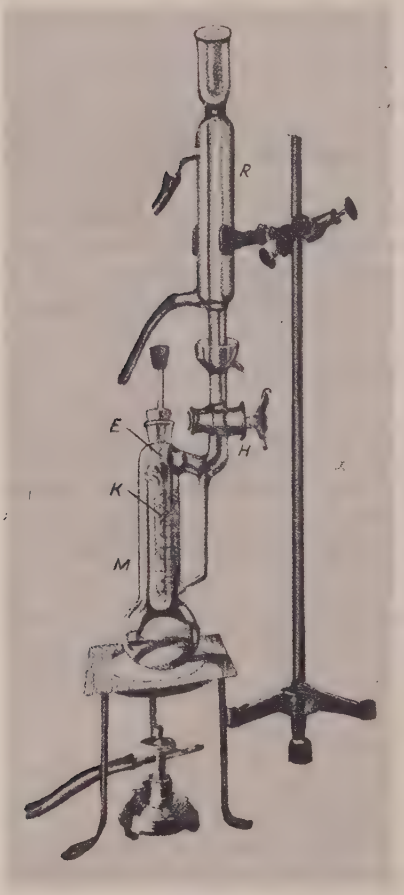


Abb. 3.

Der Apparat besteht aus einem Mantelkolben *M*, der durch seitliche Rohrabzweigung mit dem Rückflußkühler *R* verbunden ist (um eine Störung des thermischen Gleichgewichts durch zutropfendes Kondensat zu verhindern) und einer eingeschliffenen Eprouvette *E* (Fassungsraum 10 ml). Die Verbindung zwischen Mantelkolben und Kühler, der mit Ablauftrichter und Chlorcalciumrohr versehen ist, kann durch den Hahn *H* (mit weiter Bohrung) unterbrochen werden. In die Eprouvette ist eine Manometerkapillare *K* eingeschmolzen, deren untere Erweiterung siebartig gelocht ist; sie trägt eine rote Millimeterteilung, die von oben nach unten beziffert ist. Die mit eingeschliffenem Stopfen verschließbare Eprouvette ist in Milliliter kalibriert und die ebenfalls rote Skala so angebracht, daß sie gegenüber der an der Manometerkapillare um 90° ge-

[16] *A. W. C. Menzies*, J. Amer. chem. Soc. **32**, 1615 (1910); Z. physik. Chem., **76**, 231 (1911). Siehe auch *W. A. Roth*, Physikalisch-Chemische Übungen, 4. Aufl. Leipzig 1928.

dreht ist. Dadurch ist erreicht, daß bei der Ablesung keine Störung durch übereinanderliegende Teilstriche eintritt, sondern ganz im Gegenteil die beiden Skalen einander zur Vermeidung des parallaktischen Fehlers ergänzen. Der Apparat wird unmittelbar (Drahtnetz) mit einem Mikrobrenner angeheizt.

Das Verfahren.[17]

Nach gründlicher Reinigung (Säure, Aqu. dest., Alkohol, Äther) und Trocknung des Apparats wird in den Mantelkolben *reines trockenes* Lösungsmittel eingebracht (so viel, daß beim Sieden die Flüssigkeit nicht an die Eprouvette spritzt; *Boegel*sche Siedekapillare) und unter Rückfluß 15 Minuten gasfrei gekocht, wobei der ganze Apparat ins Wärmegleichgewicht kommt. Die Flamme des Mikrobrenners wird so reguliert, daß ein stetiges Zuströmen von Kondensat aus dem mit einem *Höppler*-Thermostaten gekoppelten Kühler (Thermostat auf Raumtemperatur eingestellt) stattfindet. Dann wird die Eprouvette herausgehoben (Flamme löschen), rasch zu zwei Drittel mit Hilfe einer Pipette mit dem ausgekochten Lösungsmittel gefüllt, wieder eingesetzt und die Flüssigkeit kurz weitersieden gelassen, um die Luft zu vertreiben. Der Hahn *H* wird geschlossen und der Dampf strömt nun durch die Löcher in der Manometerkapillaren in das reine Lösungsmittel in der Eprouvette, es auf seinen Siedepunkt erhitzend; der Stopfen liegt hierbei quer über der Öffnung der Eprouvette. Er wird eingesetzt, der Hahn *H* zugleich geöffnet und der Apparat zum Druckausgleich sich selbst überlassen, ohne selbstverständlich das Heizen zu unterbrechen. Man beobachtet die Einstellung des Meniskus in der Kapillaren und liest, sobald er zur Ruhe gekommen ist, den Stand der Flüssigkeit in der Kapillaren (innen) und in der Eprouvette (außen) an der Millimeterskala ab. Nun wird der Hahn *H* wieder geschlossen, der Stopfen kurz gelüftet, um neuerlich den Dampf des siedenden Lösungsmittels durchblasen zu lassen, und danach eine zweite Ablesung vorgenommen. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis sich eine konstante Niveaudifferenz ausgebildet hat, die der kapillaren Erhebung entspricht. Dann wird die erste Pastille der zu untersuchenden Substanz (Menge g_1) eingeworfen, Dampf durchströmen gelassen, bis alles gelöst ist, und das Wandern des Meniskus in der Kapillaren verfolgt; der tiefste Stand wird notiert. Man versichert sich durch zwei weitere Beobachtungen, ob tatsächlich der Endpunkt erreicht ist, entfernt hierauf den Stopfen und bestimmt rasch das Volumen der Lösung an der Millimeterteilung der Eprouvette. In gleicher Weise werden die beiden anderen Pastillen (Menge g_2 und g_3 sind die Summe aus den Einwaagen 1 und 2, bzw. 1, 2 und 3) eingetragen, und man erhält so drei voneinander völlig unabhängige Werte für das Molargewicht der zu unter-

[17] Teil der Dissertation von Frl. Dipl.-Chem. *Sibilla Bontempo.*

suchenden Substanz in einem Arbeitsgang. Der Barometerdruck wird festgestellt, auf 0° reduziert, die kapillare Erhebung zu den ermittelten Differenzen addiert, weil der Meniskus um diesen Betrag in der Kapillare höher steht, als dem Dampfdruckgleichgewicht entspricht, und aus der Tabelle die tensimetrische Konstante des verwendeten Lösungsmittels entnommen; damit sind alle in Gl. (6) einzusetzenden Größen gegeben.

Tabelle der tensimetrischen Konstanten K_{760}.

Lösungsmittel	K_{760}	Lösungsmittel	K_{760}
Äther	1577,0	Methanol	579,9
Schwefelkohlenstoff ..	526,4	Äthanol	871,7
Aceton	1061,5	Benzol	1215,1
Chloroform	620,3	Wasser	202,5

Versuchsprotokoll.

Untersuchte Substanz: p-Toluidin; Lösungsmittel: Äthylalkohol; $K_{760} = 871{,}7$.

Einwaage 1	Einwaage 2	Einwaage 3	Barometerdruck
511,158 mg	509,651 mg	508,350 mg	$p_{abgel.} = 752{,}0$ mm Hg
501,754 „	502,495 „	500,750 „	$p_{corr.} = 749{,}2$ „ „
9,404 mg	7,156 mg	7,600 mg	

Reines Lösungsmittel: Stand des Meniskus in Millimeter:

Außen	Innen	Differenz[18]
52	47	5
52	48	4
51,6	48,5	3,1
51,5	48,7	2,8
51,5	48,5	3
51,5	48,5	3

Lösung: Stand des Meniskus in Millimeter nach Einwurf der 1. Pastille: $g_1 = 9{,}404$ mg:

Außen	Innen	Differenz	Volumen ml
50	60	10	5
49,5	61,8	12,3	5,04
49,5	62	12,5	5,08
49,5	61,4	11,9	5,05

[18] Die Differenzen oberhalb der Striche fallen für die Berechnung aus, weil die Ablesungen nicht *konstanter* Einstellung des Meniskus entsprechen.

2. Pastille: $g_2 = 16{,}560$ mg:

48,5	66	17,5	5,15
48	70	22	5,2
48	69	21	5,2
48	71,5	23,5	5,24

3. Pastille: $g_3 = 24{,}160$ mg:

47	71,8	24,8	5,35
46,5	74	27,5	5,4
46	75	29	5,4
46	77	31	5,4
46	79,4	33,4	5,44
46	79	33	5,45

$\Delta_1 = 3 + 12{,}3 = 15{,}3$ mm $\quad \Delta_2 = 3 + 22{,}0 = 25{,}0$ mm
$= 3 + 13{,}5 = 15{,}5$ „ $\quad = 3 + 21{,}0 = 24{,}0$ „
$= 3 + 11{,}9 = 14{,}9$ „ $\quad = 3 + 23{,}5 = 26{,}5$ „

$\Delta_3 = 3 + 33{,}4 = 36{,}4$ mm
$= 3 + 33{,}0 = 36{,}0$ „

$v_1 = 5{,}04;\ 5{,}05;\ 5{,}08$ ml $\quad v_2 = 5{,}2;\ 5{,}2;\ 5{,}24$ ml
$M_1 = 105;\ 102{,}6;\ 107{,}5$ ml $\quad M_2 = 109{,}4;\ 114;\ 102$ ml

$v_3 = 5{,}44;\ 5{,}45$
$M_3 = 104{,}5;\ 106{,}3$

Molargew.$_{ber.}$ $= 107{,}08$
Molargew.$_{gef.}$ $= 106{,}40$ (mittel)
$\Delta = -0{,}4\%$

Das Versuchsprotokoll ist ausführlich gegeben, um Irrtümer zu vermeiden und den Gang einer Bestimmung zu veranschaulichen. Bei Serienbestimmungen werden selbstverständlich unmittelbar die Mittelwerte aus den Ablesungen zur Errechnung des Molargewichts verwendet.

Bemerkungen.

1. Die Dauer einer Bestimmung beträgt mit Probenahme 40 Minuten.

2. Das Lösungsmittel muß rein und vor allem trocken sein. Stellt sich der Meniskus zu Beginn des Versuches nicht konstant oder viel höher ein, als der kapillaren Erhebung entspricht, so ist das ein sicheres Anzeichen von Spuren von Feuchtigkeit, die im Apparat oder im Lösungsmittel vorhanden waren.

3. Jede Störung des Wärmegleichgewichts im Apparat bewirkt eine Bewegung des Meniskus in der Manometerkapillaren, verzögert das Gelingen der Bestimmung oder verhindert überhaupt die Ablesung richtiger

Werte für Δp. Der Kühler muß daher mit einem auf Raumtemperatur eingestellten *Höppler*-Thermostaten gekoppelt werden, damit an beiden Öffnungen des Apparats die gleiche Temperaturdifferenz gegen außen gegeben ist. An kalten Tagen ist es notwendig, den Apparat mit einem weiten Glasmantel (abgesprengtes Becherglas) zu umgeben, um ihn vor Temperaturschwankungen im Innern infolge von Luftzug zu schützen. *Es ist darauf zu achten*, daß die Flamme des Mikrobrenners die Mitte der Kugel des Heizmantels erwärmt, daß die Flüssigkeit stetig ohne Aufwallen siedet (*Boegel*sche Siedekapillare) und daß der Siedering eben den Kühler erreicht, weil sonst der ganze Apparat ungleichmäßig überhitzt wird.

4. Die Handhabung von Stopfen und Hahn ist *ausschlaggebend* für das Resultat. Der Stopfen darf nur kurz gelüftet werden; er wird während des Durchströmens von Dampf durch die Lösung knapp über der Eprouvette gehalten, damit er sich nicht abkühlt, und hierauf leicht in den Schliff gleiten gelassen. Der Hahn wird *sofort* nach dem Einsetzen des Stopfens *langsam* geöffnet, damit Druckausgleich und Zurückfließen des angesammelten Kondensats sich ohne allzu große Änderung des Standes des Meniskus in der Manometerkapillare vollziehen. Nur bei gleichmäßigem und ruhigem Arbeiten ergibt sich keine Streuung der für das Molargewicht gefundenen Werte und damit ein richtiger Mittelwert.

Belegbestimmungen.

Relative Genauigkeit der Methode.

Gegenüberstellung der von *Menzies* und uns erzielten Ergebnisse (die Einwaagen von *Menzies* liegen zwischen 0,312 und 2 g; die unseren zwischen 5 und 10 mg).

Untersuchte Substanz: Naphthalin, Molargew.$_{ber.}$ = 128,16.

Lösungsmittel	Molargew.gef.	mittel	Abweichung vom ber. Wert (%)
Schwefelkohlenstoff....	makro:	127,1	— 0,8
	mikro:	128,3	+ 0,2
Aceton.....	makro:	132,6	+ 3,5
	mikro:	129,6	+ 1,2
Chloroform	makro:	133,1	+ 3,8
	mikro:	127,0	— 0,9
Äthanol.....	makro:	153,7	+ 20 [19]
	mikro:	127,8	— 0,2
Benzol.....	makro:	127,8	— 0,2
	mikro:	129,5	+ 1,1

[19] Wahrscheinlich Druckfehler, richtiger Wert dürfte Molargew.$_{gef.}$ = 135,7 sein, entsprechend einer Abweichung von + 5,9%.

Absolute Genauigkeit der Methode.

Zusammenstellung von an verschiedenen Substanzen erzielten Ergebnissen.

Untersuchte Substanz: Benzoesäure; Lösungsmittel: Äthylalkohol; $K_{760} = 871{,}7$; $p_{corr.} = 749{,}2$ mm Hg.

$g_1 = 9{,}872$ mg	$\Delta_1 = 12{,}3;\ 12{,}5$ mm	$v_1 = 5{,}5$ ml	$M_1 = 125;\ 122$
$g_2 = 15{,}919$ „	$\Delta_2 = 18{,}1;\ 20{,}5$ „	$v_2 = 5{,}8$ „	$M_2 = 131;\ 115$
$g_3 = 21{,}531$ „	$\Delta_3 = 26{,}5;\ 25{,}5$ „	$v_3 = 5{,}9$ „	$M_3 = 117;\ 122$

$M_{ber.} = 122{,}1$
$M_{gef.} = 122{,}1$ (mittel)
$\Delta = 0\%$

Untersuchte Substanz: Laurinsäure; Lösungsmittel: Äthylalkohol; $K_{760} = 871{,}7$; $p_{corr.} = 737{,}6$ mm Hg.

$g_1 = 6{,}879$ mg	$\Delta_1 = 5{,}0$ mm	$v_1 = 5{,}6$ ml	$M_1 = 207{,}0$
$g_2 = 14{,}088$ „	$\Delta_2 = 10{,}0$ „	$v_2 = 5{,}7$ „	$M_2 = 208{,}0$
$g_3 = 20{,}605$ „	$\Delta_3 = 14{,}0$ „	$v_3 = 5{,}9$ „	$M_3 = 210{,}0$

$M_{ber.} = 200{,}3$
$M_{gef.} = 208{,}0$ (mittel)
$\Delta = +4\%$

Untersuchte Substanz: m-Nitranilin; Lösungsmittel: Äthylalkohol; $K_{760} = 871{,}7$; $p_{corr.} = 746{,}0$ mm Hg.

$g_1 = 6{,}476$ mg	$\Delta_1 = 7{,}0$ mm	$v_1 = 5{,}5$ ml	$M_1 = 144{,}0$
$g_2 = 12{,}754$ „	$\Delta_2 = 14{,}5$ „	$v_2 = 5{,}7$ „	$M_2 = 132{,}0$
$g_3 = 20{,}004$ „	$\Delta_3 = 21{,}5$ „	$v_3 = 6{,}0$ „	$M_3 = 132{,}7$

$M_{ber.} = 138{,}0$
$M_{gef.} = 136{,}2$ (mittel)
$\Delta = -1{,}3\%$

Untersuchte Substanz: p-Thymol; Lösungsmittel: Äthylalkohol; $K_{760} = 871{,}7$; $p_{corr.} = 743{,}6$ mm Hg.

$g_1 = 7{,}716$ mg	$\Delta_1 = 8{,}0$ mm	$v_1 = 5{,}5$ ml	$M_1 = 149{,}0$
$g_2 = 17{,}024$ „	$\Delta_2 = 17{,}0$ „	$v_2 = 5{,}6$ „	$M_2 = 154{,}0$
$g_3 = 20{,}932$ „	$\Delta_3 = 20{,}0$ „	$v_3 = 5{,}8$ „	$M_3 = 153{,}0$

$M_{ber.} = 150{,}2$
$M_{gef.} = 152{,}0$ (mittel
$\Delta = +1{,}2\%$

Untersuchte Substanz: Vanillin; Lösungsmittel: Äthylalkohol; $K_{760} = 871{,}7$; $p_{corr.} = 746{,}9$ mm Hg.

$g_1 = 10{,}503$ mg	$\Delta_1 = 9{,}5$ mm	$v_1 = 6{,}0$ ml	$M_1 = 158$
$g_2 = 16{,}435$ „	$\Delta_2 = 15{,}0$ „	$v_2 = 6{,}2$ „	$M_2 = 151$
$g_3 = 23{,}165$ „	$\Delta_3 = 22{,}0$ „	$v_3 = 5{,}7$ „	$M_3 = 156$

$M_{ber.} = 152$
$M_{gef.} = 155$ (mittel)
$\Delta = +2\%$

Untersuchte Substanz: Azobenzol; Lösungsmittel: Benzol; $K_{760} = 1215{,}1$; $p_{corr.} = 750{,}3$ mm Hg.

$g_1 = 6{,}816$ mg	$\Delta_1 = 9{,}2$ mm	$v_1 = 4{,}9$ ml	$M_1 = 182$
$g_2 = 15{,}013$ „	$\Delta_2 = 19{,}3$ „	$v_2 = 5{,}0$ „	$M_2 = 186$
$g_3 = 24{,}195$ „	$\Delta_3 = 29{,}0$ „	$v_3 = 5{,}2$ „	$M_3 = 190$

$M_{ber.} = 182{,}2$
$M_{gef.} = 186{,}0$ (mittel)
$\Delta = +2{,}3\%$

Untersuchte Substanz: Hydrazobenzol; Lösungsmittel: Benzol; $K_{760} = 1215{,}1$; $p_{corr.} = 752{,}3$ mm Hg.

$g_1 = 6{,}271$ mg	$\Delta_1 = 8{,}2$ mm	$v_1 = 5{,}3$ ml	$M_1 = 173{,}0$
$g_2 = 11{,}403$ „	$\Delta_2 = 13{,}8$ „	$v_2 = 5{,}3$ „	$M_2 = 186{,}5$
$g_3 = 18{,}090$ „	$\Delta_3 = 21{,}2$ „	$v_3 = 5{,}5$ „	$M_3 = 187{,}9$

$M_{ber.} = 184{,}1$
$M_{gef.} = 182{,}4$ (mittel)
$\Delta = -0{,}9\%$

Untersuchte Substanz: β-Naphthol; Lösungsmittel: Benzol; $K_{760} = 1215{,}1$; $p_{corr.} = 749{,}5$ mm Hg.

$g_1 = 10{,}942$ mg	$\Delta_1 = 18{,}0$; 17,5 mm	$v_1 = 5{,}3$ ml	$M_1 = 136{,}2$; 140,0
$g_2 = 17{,}824$ „	$\Delta_2 = 28{,}0$; 27,0 „	$v_2 = 5{,}4$ „	$M_2 = 141{,}0$; 146,4
$g_3 = 24{,}859$ „	$\Delta_3 = 37{,}0$; 37,5 „	$v_3 = 5{,}5$ „	$M_3 = 145{,}0$; 142,8

$M_{ber.} = 144{,}2$
$M_{gef.} = 141{,}9$ (mittel)
$\Delta = -1{,}6\%$

Untersuchte Substanz: Cumarin; Lösungsmittel: Benzol; $K_{760} = 1215{,}1$; $p_{corr.} = 753{,}8$ mm Hg.

$g_1 = 7{,}621$ mg	$\Delta_1 = 10$ mm	$v_1 = 6{,}2$ ml	$M_1 = 148{,}0$
$g_2 = 15{,}339$ „	$\Delta_2 = 19$ „	$v_2 = 6{,}4$ „	$M_2 = 150{,}8$
$g_3 = 21{,}592$ „	$\Delta_3 = 28$ „	$v_3 = 6{,}8$ „	$M_3 = 136{,}0$

$M_{ber.} = 146{,}0$
$M_{gef.} = 144{,}9$ (mittel)
$\Delta = -0{,}8\%$

Untersuchte Substanz: Diphenylamin; Lösungsmittel: Aceton; $K_{760} = 1061{,}5$; $p_{corr.} = 747{,}9$ mm Hg.

$g_1 = 10{,}482$ mg	$\Delta_1 = 12{,}5$ mm	$v_1 = 5{,}1$ ml	$M_1 = 171$
$g_2 = 14{,}591$ „	$\Delta_2 = 17{,}5$ „	$v_2 = 5{,}2$ „	$M_2 = 167$
$g_3 = 22{,}204$ „	$\Delta_3 = 24{,}5$ „	$v_3 = 5{,}3$ „	$M_3 = 177$

$M_{ber.} = 169{,}2$
$M_{gef.} = 171{,}6$ (mittel)
$\Delta = +1{,}4\%$

Untersuchte Substanz: Methyläther eines Lactons;[20] Lösungsmittel: Aceton; $K_{760} = 1061{,}5$; $p_{corr.} = 749{,}4$ mm Hg.

$g_1 = 7{,}717$ mg	$\Delta_1 = 5{,}6$ mm	$v_1 = 4{,}7$ ml	$M_1 = 305$
$g_2 = 15{,}883$ „	$\Delta_2 = 11{,}5$ „	$v_2 = 4{,}8$ „	$M_2 = 300$
$g_3 = 24{,}497$ „	$\Delta_3 = 17{,}9$ „	$v_3 = 4{,}9$ „	$M_3 = 290$

$M_{ber.} = 294$
$M_{gef.} = 298{,}3$ (mittel)
$\Delta = +1{,}5\%$

Untersuchte Substanz: Acenaphthen; Lösungsmittel: Chloroform; $K_{760} = 620{,}3$; $p_{corr.} = 755{,}3$ mm Hg.

$g_1 = 8{,}472$ mg	$\Delta_1 = 6{,}5$ mm	$v_1 = 5{,}3$ ml	$M_1 = 152{,}0$
$g_2 = 15{,}779$ mg	$\Delta_2 = 11{,}5$ „	$v_2 = 5{,}4$ „	$M_2 = 156{,}0$

$M_{ber.} = 154{,}1$
$M_{gef.} = 154{,}0$ (mittel)
$\Delta = 0\%$

Untersuchte Substanz: p-Toluidin; Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff; $K_{760} = 526{,}4$; $p_{corr.} = 755{,}0$ mm Hg.

$g_1 = 6{,}330$ mg	$\Delta_1 = 6{,}0$ mm	$v_1 = 5{,}0$ ml	$M_1 = 110{,}0$
$g_2 = 12{,}083$ „	$\Delta_2 = 11{,}0$ „	$v_2 = 5{,}1$ „	$M_2 = 112{,}0$
$g_3 = 17{,}641$ „	$\Delta_3 = 16{,}5$ „	$v_3 = 5{,}1$ „	$M_3 = 109{,}0$

$M_{ber.} = 107{,}2$
$M_{gef.} = 110{,}3$ (mittel)
$\Delta = +2{,}9\%$

Untersuchte Substanz: Natriumchlorid; Lösungsmittel: Wasser; $K_{760} = 202{,}5$; $p_{corr.} = 732{,}5$ mm Hg.

$g_1 = 5{,}072$ mg	$\Delta_1 = 6$ mm	$v_1 = 5{,}8$ ml	$M_1 = 28{,}8$
$g_2 = 11{,}032$ „	$\Delta_2 = 12$ „	$v_2 = 5{,}9$ „	$M_2 = 30{,}5$
$g_3 = 21{,}554$ „	$\Delta_3 = 15$ „	$v_3 = 6{,}0$ „	$M_3 = 30{,}8$

$M_{ber.} = \frac{58{,}4}{2}$
$M_{gef.} = 30$ (mittel)
$\Delta = +2{,}6\%$

Andere tensimetrische Mikromethoden:

A. Stock und *E. Pohland*, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 657 (1925).

H. Reihlen und *K. Th. Nestle*, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1159 (1926). (Molargewichtsbestimmung aus der Dampfdruckerniedrigung mit flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel.)

---

[20] Von Herrn Dr. *W. Gruber* vom II. Chemischen Institut freundlichst zur Verfügung gestellt.

3. Bestimmung aus der Siedepunktserhöhung (ebullioskopisch).

Mikro-*Menzies*-Verfahren.

Das Verfahren von *Menzies*[21] zur Ermittlung des Molargewichts aus der Siedepunktserhöhung ist in Amerika entwickelt worden. Unter mehr als hundert verschiedenen Ebullioskopen ist die Anordnung von *Menzies* die vollendetste, weil auf Grund der Arbeit mehrerer Forscher ein Apparat geschaffen worden ist, der alle theoretischen Forderungen erfüllt. Infolge von Überlegungen, in welcher Weise die Messung des Siedepunktes einer Lösung mit der gleichen Genauigkeit durchgeführt werden könnte wie die einer reinen Flüssigkeit, hat *Cottrell*[22] in der bekannten Anordnung von *Beckmann* erstmalig eine Pumpe verwendet, die automatisch einen von Dampfblasen unterbrochenen Strom siedender Lösung auf die Kugel des Thermometers fördert. Dadurch sind die gleichen experimentellen Bedingungen erreicht wie bei der normalen Siedepunktsbestimmung; das Thermometer befindet sich nicht in der Lösung, sondern im Dampfraum und zeigt die wahre Siedetemperatur — das ist die Temperatur, bei der flüssige und Dampfphase im Gleichgewicht sind — an. Taucht hingegen das Thermometer in die siedende Lösung ein, so wird eine Durchschnittstemperatur bei erhöhtem Druck gemessen, weil Überhitzung und die Flüssigkeitssäule über der Kugel die Einstellung beeinflussen.

Um Ebullioskopie von den Fehlerquellen zu befreien, die mit der Verwendung des *Beckmann*-Thermometers wesentlich verknüpft sind, hat *Menzies*[23] ein Differentialdampfdruckthermometer erfunden, das im Gegensatz zu ersterem den Siedepunkt von Lösung und Lösungsmittel nicht zu verschiedenen Zeiten am selben Ort, sondern zu gleicher Zeit an verschiedenen Punkten, den beiden Kugeln des Thermometers, zu bestimmen gestattet. Infolgedessen wird die Messung der Siedepunktserhöhung unabhängig von den Schwankungen des Barometerdruckes, ein Fortschritt, der erst richtig eingeschätzt werden kann, wenn man überlegt, welche Mühe verschwendet worden ist, um dieser Schwierigkeit zu begegnen: durch Koppelung der Apparatur mit Manostaten, durch Parallelbestimmung der Siedepunkte von Lösung und Lösungsmittel in zwei gleichen Apparaten *(Swietoslawski)*, ja sogar durch Anwendung von zwei *Beckmann*-Thermometern in einer Anordnung *(Blank)*, um die Schwierigkeiten zu verdoppeln. Mit der Verwendung des *Menzies*-Thermometers sind auch alle übrigen Unzulänglichkeiten ausgeschaltet worden, die ebullioskopische Versuche sosehr beeinträchtigt haben, daß *Beckmann* selbst Jahre gebraucht hat, um etwa für die ebullioskopische Konstante

---

[21] *A. W. C. Menzies* und *S. L. Wright*, J. Amer. chem. Soc. **43**, 2314 (1921).
[22] *F. G. Cottrell*, J. Amer. chem. Soc. **41**, 721 (1919).
[23] *A. W. C. Menzies*, J. Amer. chem. Soc. **43**, 2309 (1921).

von Benzol den richtigen Wert zu finden [26,7 (1890); 26,1 (1895); 24,2 (1905); 25,7 (1907, 1914)]: die typischen Schwächen des *Beckmann*-Thermometers, Unsicherheit hinsichtlich der Einstellung (Stecken des Hg), herausragender Faden, Wärmeaustausch mit der Umgebung, Abweichung des scheinbaren vom wirklichen Grad, Ungleichheit der Kapillaren, Nachwirkungserscheinungen, mühsame Handhabung und Zerbrechlichkeit.

Endlich hat *Bigelow*[24] durch die Erfindung der Innenheizung das Problem gelöst, das selbst *Pregl*[25] bei der Ausgestaltung der ebullioskopischen Mikroapparatur den größten Aufwand an Arbeit gekostet hat, die Einstellung konstanter Temperatur durch gleichbleibende Wärmezufuhr und Schutz gegen Wärmeverlust, die hier durch nicht weniger als fünf Schirmvorrichtungen, die eine besondere Zirkulation der erwärmten Luft gewährleisten, und in der Anordnung von *Bürger*[26] durch Koppelung mit einem *Höppler*-Thermostaten erzielt ist. *Colson*[27] hat den von *Smith* und *Milner*[28] im Mikromaßstab ausgestalteten *Menzies*-Apparat mit einer solchen Innenheizung versehen und ihn damit zur letzten Vollendung gebracht.

Unsere Bemühungen waren darauf gerichtet, den bereits entwickelten Mikroapparat zu standardisieren, d. h. einen *Apparattyp* zu bauen, dessen Dimensionen in jeder Hinsicht äußerst festgelegt sind (die Angaben in der Literatur haben sich als unbrauchbar erwiesen), um seine Herstellung in Serie[29] zu ermöglichen und einige Verbesserungen anzubringen: Kondensationsvorrichtung, auswechselbares Siedegefäß, um die Innenheizung erneuern zu können, Erleichterung der Ablesung am Thermometer durch weiße Belegung und rote Millimeterteilung, Ringteilung am Siedegefäß zur Vermeidung des parallaktischen Fehlers bei der Messung des Volumens der Lösung. In zahlreichen Versuchen haben wir die experimentellen Bedingungen des Verfahrens eingehend studiert, die auch in diesem Falle weitaus schwierigere waren als die der Makromethode, und eine brauchbare Arbeitsvorschrift gefunden.

Der Apparat (Abb. 4a, Gesamtansicht).

Der Apparat besteht aus einem Siederohr, dessen oberer Teil von dem Kühler *K* umgeben ist, dessen mittlerer Teil gegen Wärmeabstrahlung durch den Vakuummantel *V* geschützt wird und dessen unterer, ver-

[24] *A. Bigelow*, J. Amer. chem. Soc. **19**, 581 (1897).

[25] *F. Pregl-H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl. Berlin 1935.

[26] *K. Bürger*, Chem. Fabrik **13**, 54 (1940).

[27] *A. F. Colson*, Analyst **57**, 757 (1932); Chimie et Ind. **29**, 1329 (1933).

[28] *J. H. C. Smith* und *H. W. Milner*, Mikrochem. **9**, 117 (1931).

[29] Hersteller P. Haack, Wien IX.

jüngter Teil in einem Kölbchen zur Aufnahme der Lösung endigt. In dieses Kölbchen ist eine Innenheizung J aus Pt-Draht eingebaut (Durchmesser 0,1 mm, Widerstand 3 Ohm); die Heizwicklung läuft über einen kleinen Bügel aus Glas (Quarz) und ist an den Enden mit Hilfe von zwei angeschmolzenen Glasstäbchen mit dickerem Pt-Draht zusammengedreht, der die Verbindung zu den Klemmen herstellt. Zwischen den beiden Glasstäbchen ist ein Glasring R angebracht zur Versteifung und zur Führung der *Cottrell*-Pumpe C (Abb. 4 b, C). Das *Menzies*-Thermometer T (Abb. 4 b, T) wird so tief in den Apparat eingesenkt, daß es sich vollständig im Schutze des Vakuummantels befindet; damit ist die Länge der *Cottrell*-Pumpe gegeben, die einerseits auf der brückenartigen Verbreiterung des Bügels steht, anderseits mit der Glocke an der unteren Kugel des Thermometers hängt (Abb. 4 b, T—C). Es ist mit einer roten Millimeterteilung gegen weiße Belegung versehen, um eine leichte und auf 0,1 mm genaue Ablesung zu ermöglichen. Oberhalb der oberen Kugel wird über den Thermometergriff eine Glasspirale und darüber die Kondensationsvorrichtung k von der Form eines umgekehrten Regenschirms geschoben; der Griff selbst trägt am Ende einen Gummistopfen, damit das Thermometer spannungslos geklammert werden kann. Die Kondensationsvorrichtung sitzt in der Höhe der Einschnürung zwischen Kühler und Vakuummantel, in der der Apparat mit Rundklammer befestigt ist, und nimmt mit den Drahtspitzen von der Wand des im Kühler befindlichen Teiles des Siederohres das kondensierte reine Lösungsmittel ab, das über die Glasspirale zur oberen Thermometerkugel im Dampf-

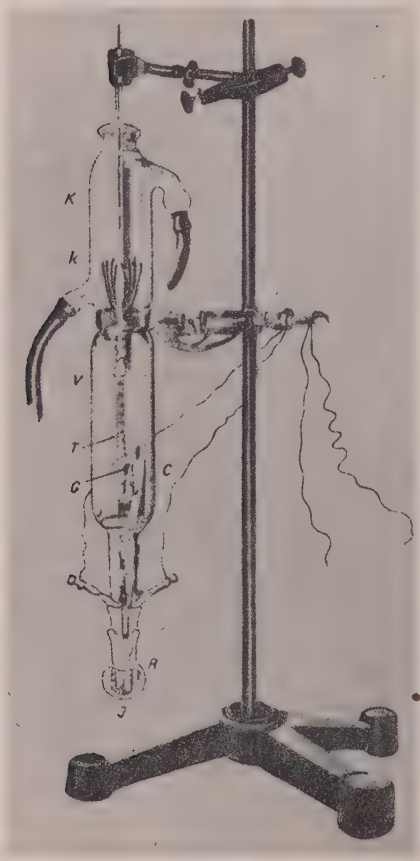


Abb. 4 a.

raum herabläuft. Auf die untere Kugel fördert die *Cottrell*-Pumpe einen von Dampfblasen unterbrochenen Strom siedender Lösung, so daß am Thermometer die Temperaturdifferenz zwischen Siedepunkt des Lösungsmittels und der Lösung liegt (oben: Dampf des reinen Lösungsmittels im Gleichgewicht mit seinem Kondensat, unten: siedende Lösung im Gleichgewicht mit ihrem Dampf). Da die meisten organischen Lösungsmittel unter 100° sieden, ist das Tensionsthermometer mit Wasser gefüllt, doch läßt sich der Temperaturbereich beliebig nach oben und unten erweitern durch andere Füllflüssigkeiten, deren Dampfdruckänderung je Celsiusgrad genügend groß ist. Die Siedepunktserhöhung wird also unmittelbar abgelesen in Millimeter Verschiebung der Wassersäule im Thermometer gegenüber dem Nullniveau, das bei gleicher Temperatur an beiden Kugeln gegeben ist, wenn zu Beginn der Bestimmung das reine Lösungsmittel auf die untere Kugel gepumpt wird. Zu jeder Einstellung des Meniskus in der Thermometerkapillare wird durch Öffnen des Stromes an der roten Ringteilung (ml) am Kölbchenhals das zugehörige Flüssigkeitsvolumen ermittelt und damit die aktuelle Konzentration der Lösung gefunden, im Gegensatz zu allen anderen ebullioskopischen Apparaten, in denen der Anteil des Lösungsmittels, der unterwegs ist, vernachlässigt oder für den korrigiert werden muß (Mikro-*Swietoslawski*-Verfahren). Zum Schutz gegen Luftzug wird der Apparat in einen Glaszylinder eingehängt.

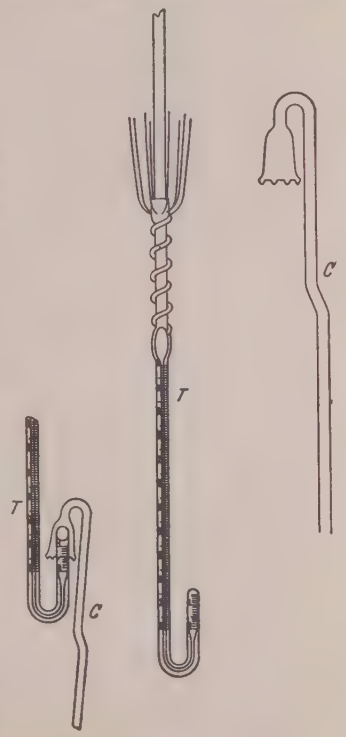


Abb. 4 b.

Das Verfahren.

Nach gründlicher Reinigung (Säure, Aqu. dest., Alkohol, Äther) und Trocknung wird in den Apparat das *reine trockene* Lösungsmittel aus einem 5-ml-Meßkölbchen eingebracht, der mit einem auf Raumtemperatur eingestellten *Höppler*-Thermostaten gekoppelte Kühler in Gang gesetzt und das *Menzies*-Thermometer samt der *Cottrell*-Pumpe, versehen mit der Kondensationsvorrichtung, eingesenkt. Neben dem Tensionsthermometer wird ein *Anschütz*-Thermometer befestigt (Kugel in der Mitte zwischen den Kugeln des *Menzies*-Thermometers) und der Heizstrom über einen

Widerstand eingeschaltet (2 bis 2,5 Amp.). Sobald der Apparat im Wärmegleichgewicht ist — je nach Raumtemperatur in 10 bis 20 Minuten —, wird am *Anschütz*-Thermometer der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels bei dem herrschenden Außendruck und am Tensionsthermometer die Nulleinstellung (gleiche Temperatur an beiden Kugeln) auf 0,1 mm genau ermittelt. Diese Messung wird erst vorgenommen, wenn der Meniskus im Dampfdruckthermometer auf längere Zeit seinen Stand nicht ändert. Während dieser ersten Heizperiode werden drei Pastillen der zu untersuchenden Substanz gepreßt (*Pregl*sche Pastillenpresse), in kleinen Wägeröhrchen gewogen (Einwaage E_1, E_2 und E_3) und diese auf geeigneten Bänkchen neben dem Apparat aufgestellt. Die erste Pastille (Menge g_1) wird eingeworfen und mit der Lupe das Wandern des Meniskus in der Thermometerkapillare nach oben verfolgt; ist er zum Stillstand gekommen, so wird Δ_1, die Verschiebung in Millimeter gegenüber dem Nullniveau, notiert, der Strom kurz unterbrochen und das aktuelle Volumen der Lösung an der Teilung am Kölbchenhals auf 0,05 ml genau abgelesen. Die Ablesung wird wiederholt (die Δ-Werte sind gewöhnlich Mittelwerte aus drei Ablesungen, die um 2 bis 3 Zehntelmillimeter voneinander abweichen) und hierauf die zweite und dritte Pastille (Menge g_2 bzw. g_3 sind die Summe von E_1 und E_2 bzw. E_1, E_2 und E_3) in gleicher Weise eingetragen. Man erhält so drei voneinander unabhängige Δ-Werte (Δ_1, Δ_2 und Δ_3) samt den zugehörigen Lösungsvolúmina, für die sich meist ein konstanter Wert ergibt (v). Zu Ende des Versuchs werden die Wägeröhrchen zurückgewogen und der Apparat durch mehrfaches Ausspülen mit reinem Lösungsmittel für die nächste Bestimmung instand gesetzt.

In der beigegebenen Tabelle,[30] die aus der Originalarbeit von *Menzies* (Makroverfahren) stammt, wird die vor dem Versuch beobachtete Siedetemperatur des reinen Lösungsmittels aufgesucht und der Faktor f entnommen, mit dem die gefundenen Δ-Werte multipliziert werden müssen, um die Siedepunktserhöhung in Celsiusgraden zu erhalten. Der Faktor f ist der Bruchteil eines Celsiusgrades, der einer Verschiebung des Meniskus in der Thermometerkapillare um 1 mm bei der betreffenden Temperatur entspricht, also die Temp.-Änderung in Celsiusgraden, die eine Erhöhung des Dampfdruckes des Wassers um 1 mm Wassersäule verursacht.

---

[30] Ich danke Herrn Direktor *Henning* und Herrn Dr. *Ebert* von der PTR, Berlin, für die Überprüfung dieser Tabelle. Es konnten nur verschwindend kleine Unterschiede zwischen den Werten der Gradienten dt/dp festgestellt werden, die einerseits von *Menzies* (1921) auf Grund der *Marvin*schen Gleichung, anderseits nach den „Wärmetechnischen Richtwerten" der Physikal.-Techn. Reichsanstalt errechnet wurden.

Tabelle

°C	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	Diff.
33	0,03449	3433	3417	3400	3384	3367	3351	3334	3317	3301	16
34	0,03286	3270	3254	3238	3222	3207	3192	3177	3161	3146	16
35	0,03130	3116	3101	3086	3071	3056	3041	3026	3011	2997	15
36	0,02984	2969	2955	2941	2927	2913	2899	2885	2872	2858	14
37	0,02844	2831	2818	2805	2791	2778	2765	2751	2738	2726	13
38	0,02713	2700	2687	2675	2663	2650	2637	2625	2613	2600	12
39	0,02588	2576	2564	2552	2540	2528	2517	2505	2494	2482	12
40	0,02471	2459	2447	2436	2425	2414	2403	2392	2381	2370	11
41	0,02359	2348	2338	2328	2317	2307	2296	2285	2275	2264	11
42	0,02254	2244	2233	2223	2213	2203	2193	2183	2173	2163	10
43	0,02154	2144	2134	2124	2114	2105	2096	2086	2077	2068	10
44	0,02059	2049	2040	2031	2022	2013	2004	1995	1986	1977	9
45	0,01969	1960	1951	1943	1934	1926	1917	1908	1900	1891	9
46	0,01883	1875	1866	1858	1850	1842	1834	1826	1818	1810	8
47	0,01802	1794	1786	1778	1770	1763	1755	1748	1740	1732	8
48	0,01725	1717	1710	1702	1694	1687	1680	1673	1665	1658	7
49	0,01651	1644	1637	1630	1623	1616	1609	1602	1595	1588	7
50	0,01581	1575	1568	1561	1554	1548	1542	1535	1529	1522	7
51	0,01516	1510	1503	1496	1490	1484	1478	1472	1466	1459	6
52	0,01453	1447	1441	1435	1429	1423	1417	1411	1405	1399	6
53	0,01393	1388	1382	1376	1370	1364	1358	1353	1348	1342	6
54	0,01336	1330	1325	1319	1314	1308	1303	1298	1292	1287	6
55	0,01281	1276	1271	1266	1261	1255	1250	1245	1240	1235	5
56	0,01230	1225	1220	1215	1210	1205	1200	1195	1190	1185	5
57	0,01180	1175	1170	1166	1161	1156	1152	1148	1143	1138	5
58	0,01133	1128	1124	1119	1115	1110	1106	1102	1097	1092	4
59	0,01087	1083	1079	1075	1071	1067	1063	1058	1054	1049	4
60	0,01045	1041	1037	1033	1029	1025	1021	1017	1013	1009	4
61	0,01005	1001	9968	9928	9890	9851	9813	9772	9734	9696	
62	0,009658	9620	9583	9545	9508	9470	9432	9396	9359	9322	37
63	0,009285	9249	9212	9177	9141	9105	9069	9034	8999	8963	35
64	0,008931	8896	8861	8826	8792	8758	8725	8692	8658	8624	34
65	0,008592	8559	8527	8494	8461	8428	8397	8365	8333	8301	32
66	0,008269	8237	8207	8175	8145	8114	8083	8052	8022	7991	31
67	0,007960	7930	7900	7870	7840	7810	7780	7750	7721	7691	30
68	0,007663	7633	7605	7575	7548	7519	7491	7463	7435	7406	29
69	0,007379	7352	7324	7297	7269	7242	7214	7188	7161	7135	27
70	0,007109	7083	7057	7031	7005	6979	6953	6928	6902	6877	26
71	0,006852	6826	6801	6776	6751	6727	6702	6677	6653	6629	25
72	0,006606	6582	6557	6533	6509	6485	6462	6439	6415	6392	24
73	0,006369	6346	6323	6301	6277	6255	6232	6210	6187	6165	23
74	0,006144	6121	6099	6077	6055	6033	6011	5989	5969	5947	22
75	0,005927	5906	5884	5863	5842	5822	5801	5781	5760	5740	21
76	0,005719	5698	5676	5657	5637	5618	5598	5578	5558	5539	20
77	0,005520	5499	5480	5461	5442	5423	5404	5384	5365	5347	19
78	0,005328	5310	5291	5273	5254	5236	5218	5200	5182	5163	18
79	0,005145	5127	5109	5091	5074	5056	5039	5021	5003	4986	18
80	0,004969	4952	4935	4918	4901	4884	4867	4851	4834	4817	17
81	0,004800	4784	4767	4751	4735	4719	4702	4686	4670	4654	16
82	0,004638	4623	4607	4592	4576	4560	4545	4530	4514	4499	15

°C	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	Diff.
83	0,004484	4469	4453	4438	4423	4408	4393	4378	4363	4349	15
84	0,004334	4319	4305	4290	4276	4262	4248	4234	4220	4206	14
85	0,004192	4178	4165	4151	4137	4124	4111	4097	4083	4069	14
86	0,004055	4042	4029	4016	4002	3989	3976	3963	3950	3937	13
87	0,003923	3910	3897	3885	3873	3860	3847	3834	3821	3809	13
88	0,003796	3784	3771	3759	3747	3735	3723	3711	3698	3686	12
89	0,003675	3663	3651	3639	3627	3616	3604	3592	3581	3569	12
90	0,003557	3546	3535	3524	3513	3500	3488	3477	3465	3454	11
91	0,003443	3433	3422	3410	3399	3388	3378	3367	3356	3345	11
92	0,003334	3323	3313	3302	3292	3281	3271	3260	3249	3239	10
93	0,003229	3219	3209	3200	3189	3179	3169	3159	3149	3138	10
94	0,003128	3118	3109	3099	3089	3080	3070	3060	3051	3041	10
95	0,003032	3022	3013	3004	2994	2985	2976	2967	2957	2948	9
96	0,002939	2930	2921	2912	2903	2894	2885	2876	2867	2858	9
97	0,002849	2841	2832	2823	2815	2806	2798	2789	2781	2772	9
98	0,002764	2755	2747	2738	2730	2722	2713	2705	2697	2689	8
99	0,002680	2672	2664	2656	2647	2639	2631	2623	2615	2607	8
100	0,002599	2592	2584	2576	2568	2561	2554	2546	2538	2530	8
101	0,002523	2516	2508	2501	2494	2486	2478	2471	2463	2456	7

Das Molargewicht der untersuchten Substanz errechnet sich aus der bekannten Formel von *Beckmann*,

$$M = 1000 \frac{g \cdot k}{v \cdot \varrho \cdot \Delta \cdot f},$$

wenn

g die eingesetzte Substanzmenge in mg
K die ebullioskopische Konstante (für 1 Mol gelöste Substanz in 1000 g)
v das aktuelle Volumen der Lösung in cmm
ϱ die Dichte des Lösungsmittels (am Siedepunkt)
Δ die beobachtete Verschiebung in mm (Wassersäule)
f den Umrechnungsfaktor (mm ... ° C)

bedeuten.

Die ebullioskopische Konstante und die Dichte am Siedepunkt der gebräuchlichsten Lösungsmittel können aus der folgenden Tabelle[31] entnommen werden:

Lösungsmittel	K	ϱ
Äthyläther	2,16	0,6968
Schwefelkohlenstoff	2,29	1,2223
Aceton	1,72	0,7518
Chloroform	3,88	1,4101
Methanol	0,84	0,7555
Tetrachlorkohlenstoff	4,88	1,4765
Äthylacetat	2,79	0,8302
Äthanol	1,20	0,7389
Benzol	2,57	0,8149

[31] Aus *Landolt-Börnstein*. Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., Bd. 2, S. 1437 (1923).

Versuchsprotokoll.

Untersuchte Substanz: Anthracen; Lösungsmittel: Benzol, Sdp. 79,2° C; $\varrho_{Sdp} = 0{,}8149$; $f = 0{,}005109$; $K = 2{,}57$; $v = 5{,}25$ ml.

Einwaage 1	Einwaage 2	Einwaage 3
506,526 mg	508,164 mg	510,164 mg
500,781 „	502,428 „	501,523 „
5,745 mg	5,736 mg	8,641 mg

$g_1 =$ 5,745 mg	$g_2 =$ 11,481 mg	$g_3 =$ 20,122 mg
$\Delta_1 =$ 3,8 mm (mittel)	$\Delta_2 =$ 7,6 mm (mittel)	$\Delta_3 =$ 13,2 mm (mittel)
$M_1 = 177{,}76$	$M_2 = 177{,}62$	$M_3 = 179{,}24$

$M_{ber.} = 178{,}22$
$M_{gef.} = 178{,}21$ (mittel)
$\Delta = 0\%$

Experimentelle Bestimmung der ebullioskopischen Konstanten von Benzol: Testsubstanz: Benzil, Molargew. 210,22; Benzol, Sdp. 79,6° C; $\varrho_{Sdp} = 0{,}8149$; $f = 0{,}005039$; $v = 5{,}4$ ml.

$E_1 = 11{,}789$ mg	$E_2 = 19{,}023$ mg	$E_3 = 11{,}682$ mg	$K_{ber.} = 2{,}57$
$g_1 = 11{,}789$ „	$g_2 = 30{,}812$ „	$g_3 = 42{,}494$ „	$K_{gef.} = 2{,}57$
$\Delta_1 = 6{,}5$ mm	$\Delta_2 = 17{,}0$ mm	$\Delta_3 = 23{,}5$ mm	$\Delta = 0\%$
$K_1 = 2{,}57$	$K_2 = 2{,}57$	$K_3 = 2{,}57$	

Bemerkungen.

1. Zur Errechnung der Siedepunktserhöhung aus der beobachteten Verschiebung der Wassersäule in der Thermometerkapillare wurde aus der beigegebenen Tabelle der Faktor f für die Siedetemperatur des reinen Lösungsmittels entnommen. Da sich die Temperatur an der unteren Kugel des Tensionsthermometers während des Versuches auf $T + e$ (wenn e die Siedepunktserhöhung bedeutet) steigert, müßte der Faktor für die mittlere Temperatur $T + \frac{e}{2}$ gewählt werden, doch soll ja die Siedepunktserhöhung e erst ermittelt werden. Es muß also ein Näherungsverfahren angewendet werden.

Beispiel 1.

Lösungsmittel: Benzol, Sdp. 79,8°.

$f = 0{,}005003$ $\quad \Delta = 24$ mm

$e = 0{,}005003 \cdot 24 = 0{,}120072°$ C

$T + \frac{e}{2} = 79{,}86°$ C.

Da die Tabelle nur für jeden Zehntelgrad einen Wert für den Faktor f angibt, ist der ursprünglich verwendete, $f = 0{,}005003$, in die Gleichung einzusetzen.

Beispiel 2.

Lösungsmittel: Äther, Sdp. 34,9°.

$f = 0{,}03146 \qquad \Delta = 24$ mm
$e = 0{,}03146 \cdot 24 = 0{,}75504°$ C
$T + \frac{e}{2} = 35{,}27°$ C
$f' = 0{,}03101$
$e = 0{,}03101 \cdot 24 = 0{,}74424°$ C
$T + \frac{e}{2} = 35{,}27°$ C.

Da die mittlere Temperatur $T + \frac{e}{2}$ wesentlich von der Siedetemperatur des gewählten Lösungsmittels abweicht, ist in die Gleichung der Faktor $f' = 0{,}03101$ einzusetzen.

2. In die Gleichung zur Errechnung des Molargewichts geht die *aktuelle* Konzentration der Lösung ein; die Ablesung des Volumens an der Milliliterteilung am Kölbchenhals ist daher vorzunehmen, *bevor* Kondensat zutropfen kann. Anderseits ist die *Cottrell*-Pumpe mit Lösung gefüllt und entleert sich beim Ausschalten des Heizstromes nicht immer mit der erforderlichen Geschwindigkeit. Um nun zu richtigen Werten für die zu den gefundenen Verschiebungen der Wassersäule im Thermometer zugehörigen Volumina zu gelangen, ist es notwendig, *den Augenblick* zur Ermittlung des Lösungsvolumens auszunutzen, in dem die Flüssigkeit aus der Pumpe eben abgesunken (Meniskus in der Pumpe und im Kölbchen auf gleicher Höhe), aber noch kein Kondensat zugeflossen ist. Man sucht, wenn die Verschiebung am Thermometer gemessen ist, mit der Lupe an der Ringteilung am Kölbchenhals den Bereich auf, in dem der Meniskus der Lösung sich einstellen wird (bei Verwendung von 5 ml Lösungsmittel die Teilstriche unterhalb der Marke 5; Achtung auf Deckung der Ringhälften), öffnet, ohne die Beobachtung zu unterbrechen, den Strom und verfolgt das immer langsamer werdende Wandern des Meniskus nach oben. Bei einiger Übung erhält man eine auf 0,05 ml genaue Ablesung, bevor der erste Tropfen aus dem oberen Teil des Apparats herabfällt. Die Verdrängung der Pumpe wird am Ende des Versuchs festgestellt (0,2 bis 0,3 ml) und von den erhaltenen Volumina abgezogen.

3. Jede Verschiebung der Wassersäule im Tensionsthermometer müßte an beiden Schenkeln beobachtet werden, so daß die Δ-Werte sich als Differenz zweier Niveaudifferenzen ergeben.

Beispiel.

	Null-einstellung	Nach Einwurf von g_1 mm	g_2 mm	g_3 mm
Ablesung am engen Schenkel (Thermometerkapillare)	31	38,3	45,2	49,5
Ablesung am weiten Schenkel (untere Thermometerkugel)	15	14,5	14,0	13,7
	16	23,8	31,2	35,8
		—16,0	—16,0	—16,0
		Δ_1=7,8	Δ_2=15,2	Δ_3=19,8

Da nun die Ablesung an der unteren Thermometerkugel wegen der Bespülung durch die *Cottrell*-Pumpe bei kleinen Verschiebungen ungenau wird oder überhaupt keine meßbare Änderung des Meniskusstandes im weiten Schenkel eintritt (im Verlaufe einer Bestimmung meist erst nach Einwurf der dritten Pastille), empfiehlt es sich, nur an der Thermometerkapillare zu beobachten. Bei kleinen Einwaagen kann der Fehler vernachlässigt werden; sonst zählt man den gefundenen Δ-Werten den Betrag zu, um den der Meniskus im weiten Schenkel gefallen ist. Er wird aus der Einstellung der Menisken in einem Versuch mit großen Einwaagen ermittelt. An einem unserer Thermometer entspricht z. B. einer Verschiebung der Wassersäule in der Kapillare um 1 mm (nach oben) ein Absinken in der unteren Kugel um 0,07 mm; da hier nur auf 0,5 mm genau abgelesen werden kann, würde erst für einen Δ-Wert von etwa 7 mm eine Messung möglich sein.

4. Das Mikro-*Menzies*-Thermometer ist nicht vollkommen evakuiert, weil sich gezeigt hat, daß zuweilen so hartnäckiges Kleben der Wassersäule an der Abschmelzstelle eintreten kann, daß das Thermometer unbrauchbar wird. Es werden daher in beiden Kugeln zwei winzige Luftbläschen belassen, ähnlich wie bei der Siedepunktsbestimmung von *Emich*, wo ein Luftpolster in der Kapillare vorhanden sein muß, damit die Füllflüssigkeit aufzusteigen vermag, wenn der Kochpunkt erreicht ist. Während des Gebrauches ändert sich die Verteilung dieses Luftvolumens nach einiger Zeit; die Wassersäule bleibt hängen, wenn zu Beginn des Versuchs nur die untere Thermometerkugel erwärmt ist. Man spritzt auf die untere Kugel Chloräthyl und läßt das Thermometer leicht auf die Tischplatte auffallen; löst sich die Wassersäule nicht ab, so muß die obere Kugel vorsichtig erwärmt werden. Nun wird die untere Kugel mit Chloräthyl abgekühlt, bis in der Kuppe eine winzige Luftblase sichtbar wird, das Thermometer geneigt und die Blase in den kapillaren Schenkel aufsteigen gelassen. Dann wird die untere Kugel erwärmt, die Wassersäule schießt hinauf und man beobachtet an der Abschmelzstelle das eingebrachte Luftbläschen. Hierauf kühlt man nochmals die untere

Kugel und überzeugt sich, daß auch hier ein Luftbläschen vorhanden ist. Das Thermometer ist wieder gebrauchsfertig.

5. Die Koppelung des Kühlers mit einem auf Raumtemperatur eingestellten *Höppler*-Thermostaten ist unerläßlich; es kann sich im oberen Teil des Apparats weder Feuchtigkeit absetzen noch durch die Öffnung kalte Luft einströmen. Bei konstanter Wärmezufuhr durch die Innenheizung tritt zufolge konstanter Temperatur im Kühler gleichmäßige Kondensation des Lösungsmitteldampfes ein, die eine Bedingung für das Gelingen der Bestimmung ist.

Belegbestimmungen.

Relative Genauigkeit der Methode:

Untersuchte Substanz: Naphthalin, Molargew. 128,16.

Lösungsmittel	Molargew. (mittel) gef.	Abweichung vom ber. Wert (%)
Schwefelkohlenstoff	132,82	+ 3,6
Aceton	133,72	+ 4,4
Chloroform	131,71	+ 2,7
Tetrachlorkohlenstoff	131,12	+ 2,3
Äthanol	132,89	+ 3,7
Benzol	128,26	—

Absolute Genauigkeit der Methode:

Zusammenstellung von an verschiedenen Substanzen erzielten Ergebnissen:

Untersuchte Substanz: p-Nitranilin: Lösungsmittel: Benzol, Sdp. 79,4° C; $\varrho_{Sdp} = 0{,}8149$; $f = 0{,}005074$; $K = 2{,}57$; $v = 5{,}6$ ml.

$E_1 =$ 12,852 mg	$E_2 =$ 6,554 mg	$E_3 =$ 6,202 mg
$g_1 =$ 12,852 „	$g_2 =$ 19,406 „	$g_3 =$ 25,608 „
$\Delta_1 =$ 9,7 mm	$\Delta_2 =$ 16,0 mm	$\Delta_3 =$ 21,2 mm
$M_1 = 147{,}1$	$M_2 = 134{,}6$	$M_3 = 134{,}1$

$\text{Molargew.}_{ber.} = 138{,}13$
$\text{Molargew.}_{gef.} = 138{,}60$ (mittel)
$\Delta = +0{,}4\%$

Untersuchte Substanz: Cumarin; Lösungsmittel: Benzol, Sdp. 79,1° C; $\varrho_{Sdp} = 0{,}8149$; $f = 0{,}005127$; $K = 2{,}57$; $v = 4{,}5$ ml.

$E_1 =$ 10,653 mg	$E_2 =$ 10,075 mg	$E_3 =$ 7,379 mg
$g_1 =$ 10,653 „	$g_2 =$ 20,728 „	$g_3 =$ 28,107 „
$\Delta_1 =$ 9,5 mm	$\Delta_2 =$ 19,5 mm	$\Delta_3 =$ 27,5 mm
$M_1 = 153{,}3$	$M_2 = 145{,}3$	$M_3 = 139{,}7$

$\text{Molargew.}_{ber.} = 146{,}14$
$\text{Molargew.}_{gef.} = 146{,}10$ (mittel)
$\Delta = 0\%$

Untersuchte Substanz: Vanillin; Lösungsmittel: Benzol, Sdp. 79,9° C; $\varrho_{Sdp} = 0{,}8149$; $f = 0{,}004986$; $K = 2{,}57$; $v = 4{,}5$ ml.

$E_1 = 12{,}527$ mg	$E_2 = 7{,}028$ mg	$E_3 = 8{,}022$ mg
$g_1 = 12{,}527$ „	$g_2 = 19{,}555$ „	$g_3 = 27{,}577$ „
$\Delta_1 = 11{,}6$ mm	$\Delta_2 = 17{,}3$ mm	$\Delta_3 = 24{,}6$ mm
$M_1 = 153{,}0$	$M_2 = 159{,}0$	$M_3 = 155{,}5$

Molargew.$_{ber.}$ = 152,15
Molargew.$_{gef.}$ = 155,80 (mittel)

$\Delta = +2{,}5\%$

Untersuchte Substanz: Diphenylamin; Lösungsmittel: Benzol, Sdp. 79,6° C; $\varrho_{Sdp} = 0{,}8149$; $f = 0{,}005039$; $K = 2{,}57$; $v = 5{,}7$ ml.

$E_1 = 6{,}157$ mg	$E_2 = 10{,}728$ mg	—
$g_1 = 6{,}157$ „	$g_2 = 16{,}885$ „	—
$\Delta_1 = 4{,}0$ mm	$\Delta_2 = 11{,}0$ mm	—
$M_1 = 169{,}4$	$M_2 = 168{,}5$	—

Molargew.$_{ber.}$ = 169,22
Molargew.$_{gef.}$ = 168,95 (mittel)

$\Delta = -0{,}2\%$

Untersuchte Substanz: Hydrazobenzol; Lösungsmittel: Benzol, Sdp. 79,5° C; $\varrho_{Sdp} = 0{,}8149$; $f = 0{,}005056$; $K = 2{,}57$; $v = 4{,}4$ ml.

$E_1 = 10{,}137$ mg	$E_2 = 8{,}712$ mg	—
$g_1 = 10{,}137$ „	$g_2 = 18{,}849$ „	—
$\Delta_1 = 7{,}5$ mm	$\Delta_2 = 15{,}3$ mm	—
$M_1 = 191{,}7$	$M_2 = 174{,}7$	—

Molargew.$_{ber.}$ = 184,11
Molargew.$_{gef.}$ = 183,20 (mittel)

$\Delta = -0{,}5\%$

Untersuchte Substanz: Benzil; Lösungsmittel: Benzol, Sdp. 79,8° C; $\varrho_{Sdp} = 0{,}8149$; $f = 0{,}005003$; $K = 2{,}57$; $v = 5{,}4$ ml.

$E_1 = 21{,}224$ mg	$E_2 = 7{,}831$ mg	$E_3 = 14{,}944$ mg
$g_1 = 21{,}224$ „	$g_2 = 29{,}055$ „	$g_3 = 43{,}999$ „
$\Delta_1 = 12{,}0$ mm	$\Delta_2 = 16{,}5$ mm	$\Delta_3 = 24{,}0$ mm
$M_1 = 206{,}5$	$M_2 = 205{,}6$	$M_3 = 214{,}0$

Molargew.$_{ber.}$ = 210,22
Molargew.$_{gef.}$ = 208,68 (mittel)

$\Delta = -0{,}7\%$

Untersuchte Substanz: Benzidin; Lösungsmittel: Aceton, Sdp. 56,2° C; $\varrho_{Sdp} = 0{,}7518$; $f = 0{,}01230$; $K = 1{,}72$; $v = 4{,}75$ ml.

$E_1 = 10{,}845$ mg	$E_2 = 7{,}915$ mg	$E_3 = 8{,}179$ mg
$g_1 = 10{,}845$ „	$g_2 = 18{,}760$ „	$g_3 = 26{,}939$ „
$\Delta_1 = 2{,}3$ mm	$\Delta_2 = 3{,}8$ mm	$\Delta_3 = 5{,}8$ mm
$M_1 = 184{,}0$	$M_2 = 192{,}5$	$M_3 = 184{,}5$

Molargew.$_{ber.}$ = 184,23
Molargew.$_{gef.}$ = 187,00 (mittel)

$\Delta = +1{,}5\%$

Untersuchte Substanz: Benzoesäure; Lösungsmittel: Aceton, Sdp. 55,7° C; $\varrho_{Sdp} = 0{,}7518$; $f = 0{,}01245$; $K = 1{,}72$; $v = 4{,}5$ ml.

$E_1 =$ 8,350 mg	$E_2 =$ 8,193 mg	$E_3 =$ 7,892 mg
$g_1 =$ 8,350 „	$g_2 =$ 16,543 „	$g_3 =$ 24,435 „
$\Delta_1 =$ 2,5 mm	$\Delta_2 =$ 5,2 mm	$\Delta_3 =$ 9,3 mm
$M_1 = 136{,}4$	$M_2 = 129{,}9$	$M_3 = 108{,}5$

Molargew.$_{ber.}$ = 122,12
Molargew.$_{gef.}$ = 124,94 (mittel)

$\Delta = +2{,}3\%$

Untersuchte Substanz: p-Toluidin; Lösungsmittel: Aceton, Sdp. 55,8° C; $\varrho_{Sdp} = 0{,}7518$; $f = 0{,}01240$; $K = 1{,}72$; $v = 5{,}87$ ml.

$E_1 =$ 7,510 mg	$E_2 =$ 6,700 mg	$E_3 =$ 6,234 mg
$g_1 =$ 7,510 „	$g_2 =$ 14,210 „	$g_3 =$ 20,444 „
$\Delta_1 =$ 2,1 mm	$\Delta_2 =$ 4,4 mm	$\Delta_3 =$ 5,7 mm
$M_1 = 111{,}5$	$M_2 = 102{,}5$	$M_3 = 113{,}5$

Molargew.$_{ber.}$ = 107,08
Molargew.$_{gef.}$ = 109,16 (mittel)

$\Delta = +2{,}6\%$

Untersuchte Substanz: 1-Brom-2,4-dinitrobenzol; Lösungsmittel: Aceton, Sdp. 56,2° C; $\varrho_{Sdp} = 0{,}7518$; $f = 0{,}01230$; $K = 1{,}72$; $v = 5{,}45$ ml.

$E_1 =$ 5,836 mg	$E_2 =$ 10,063 mg	$E_3 =$ 8,163 mg
$g_1 =$ 5,836 „	$g_2 =$ 15,899 „	$g_3 =$ 24,062 „
$\Delta_1 =$ 0,8 mm	$\Delta_2 =$ 2,3 mm	$\Delta_3 =$ 3,4 mm
$M_1 = 250{,}0$	$M_2 = 238{,}0$	$M_3 = 243{,}5$

Molargew.$_{ber.}$ = 247,00
Molargew.$_{gef.}$ = 244,00 (mittel)

$\Delta = -1{,}2\%$

Untersuchte Substanz: Naphthylamin; Lösungsmittel: Aceton, Sdp. 55,8° C; $\varrho_{Sdp} = 0{,}7518$; $f = 0{,}01240$; $K = 1{,}72$; $v = 5{,}47$ ml.

$E_1 =$ 6,188 mg	$E_2 =$ 8,120 mg	$E_3 =$ 6,000 mg
$g_1 =$ 6,188 „	$g_2 =$ 14,308 „	$g_3 =$ 20,308 „
$\Delta_1 =$ 1,4 mm	$\Delta_2 =$ 3,4 mm	$\Delta_3 =$ 5,2 mm
$M_1 = 148{,}5$	$M_2 = 143{,}0$	$M_3 = 133{,}0$

Molargew.$_{ber.}$ = 143,18
Molargew.$_{gef.}$ = 141,50 (mittel)

$\Delta = -1{,}1\%$

Untersuchte Substanz: Acenaphthen; Lösungsmittel: Aceton, Sdp. 56,2° C; $\varrho_{Sdp} = 0{,}7518$; $f = 0{,}01230$; $K = 1{,}72$; $v = 5{,}1$ ml.

$E_1 =$ 5,546 mg	$E_2 =$ 6,424 mg	$E_3 =$ 5,642 mg
$g_1 =$ 5,546 „	$g_2 =$ 11,970 „	$g_3 =$ 17,612 „
$\Delta_1 =$ 1,2 mm	$\Delta_2 =$ 2,8 mm	$\Delta_3 =$ 4,2 mm
$M_1 =$ 167,2	$M_2 =$ 155,2	$M_3 =$ 153,5

Molargew.$_{ber.}$ = 154,08
Molargew.$_{gef.}$ = 158,60 (mittel)
$\Delta = +3\%$

Untersuchte Substanz: Urethan; Lösungsmittel: Aceton, Sdp. 56,2° C; $\varrho_{Sdp} = 0{,}7518$; $f = 0{,}01230$; $K = 1{,}72$; $v = 6{,}1$ ml.

$E_1 =$ 6,914 mg	$E_2 =$ 8,487 mg	$E_3 =$ 6,163 mg
$g_1 =$ 6,914 „	$g_2 =$ 15,401 „	$g_3 =$ 21,564 „
$\Delta_1 =$ 2,4 mm	$\Delta_2 =$ 5,3 mm	$\Delta_3 =$ 7,5 mm
$M_1 =$ 86,5	$M_2 =$ 88,4	$M_3 =$ 88,2

Molargew.$_{ber.}$ = 89,09
Molargew.$_{gef.}$ = 87,70 (mittel)
$\Delta = -1{,}5\%$

Untersuchte Substanz: Dicyandiamid; Lösungsmittel: Äthanol, Sdp. 78,1° C; $\varrho_{Sdp} = 0{,}7389$; $f = 0{,}005310$; $K = 1{,}20$; $v = 5{,}5$ ml.

$E_1 =$ 7,868 mg	$E_2 =$ 6,919 mg	$E_3 =$ 6,606 mg
$g_1 =$ 7,868 „	$g_2 =$ 14,787 „	$g_3 =$ 21,393 „
$\Delta_1 =$ 5,0 mm	$\Delta_2 =$ 10,0 mm	$\Delta_3 =$ 14,0 mm
$M_1 =$ 87,5	$M_2 =$ 82,2	$M_3 =$ 84,9

Molargew.$_{ber.}$ = 84,09
Molargew.$_{gef.}$ = 84,90 (mittel)
$\Delta = +1{,}0\%$

Untersuchte Substanz: Anthranilsäure; Lösungsmittel: Äthanol, Sdp. 78,2° C; $\varrho_{Sdp} = 0{,}7389$; $f = 0{,}005291$; $K = 1{,}20$; $v = 3{,}8$ ml.

$E_1 =$ 5,811 mg	$E_2 =$ 6,277 mg	$E_3 =$ 7,741 mg
$g_1 =$ 5,811 „	$g_2 =$ 12,088 „	$g_3 =$ 19,829 „
$\Delta_1 =$ 3,1 mm	$\Delta_2 =$ 7,0 mm	$\Delta_3 =$ 11,9 mm
$M_1 =$ 146,0	$M_2 =$ 139,0	$M_3 =$ 138,2

Molargew.$_{ber.}$ = 137,07
Molargew.$_{gef.}$ = 141,00 (mittel)
$\Delta = +2{,}9\%$

Untersuchte Substanz: Anthracen; Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff, Sdp. 76,2° C; $\varrho_{Sdp} = 1{,}4765$; $f = 0{,}005676$; $K = 4{,}88$; $v = 5{,}1$ ml.

$E_1 =$ 5,376 mg	$E_2 =$ 5,237 mg	$E_3 =$ 8,278 mg
$g_1 =$ 5,376 „	$g_2 =$ 10,613 „	$g_3 =$ 18,891 „
$\Delta_1 =$ 3,2 mm	$\Delta_2 =$ 6,5 mm	$\Delta_3 =$ 12,2 mm
$M_1 =$ 191,8	$M_2 =$ 186,4	$M_3 =$ 176,8

Molargew.$_{ber.}$ = 178,22
Molargew.$_{gef.}$ = 185,01 (mittel)
$\Delta = +3{,}7\%$

Andere ebullioskopische Mikromethoden.

Mikro-*Beckmann*-Verfahren:

E. W. Blank, Chemist-Analyst **21**, 4 (1932). — *F. Pregl-H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl. Berlin 1935. — *A. Režek*, Mikrochem. **18**, 109 (1935). — *K. Bürger*, Chem. Fabrik **13**, 54 (1940).

Mikro-*Swietoslawski*-Verfahren:

A. Rieche, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2181 (1926). — *A. Rieche* und *F. Querberitz*, Chemiker-Ztg. **52**, 923 (1928). — *A. Rieche*, Mikrochem. **12**, 129 (1932). — *E. Sucharda* und *B. Bobranski*, Chemiker-Ztg. **51**, 568 (1927). — Siehe auch: *Pregl-Roth*, a. a. O.

4. Bestimmung aus der molaren Konzentration (osmometrisch).

Mikro-*Blackmann*-Verfahren.

Gleichmolare Lösungen verschiedener Substanzen im gleichen Lösungsmittel haben bei gleicher Temperatur gleichen Dampfdruck, wenn die gelösten Stoffe nicht flüchtig sind. Verdampfen zwei verschieden molare Lösungen unter gleichen Bedingungen in denselben Dampfraum, so wird sich mit der Zeit Gleichgewicht einstellen, weil sie isosmotisch geworden sind und daher die gleiche Dampfdruckverminderung gegenüber dem gemeinsamen Lösungsmittel zeigen. Dann gilt die Beziehung

$$\frac{g_1}{M_1 v_1} = \frac{g_2}{M_2 v_2} \quad \text{oder} \quad \frac{M_1}{M_2} = \frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{v_2}{v_1}, \tag{1}$$

wenn

g_1 und g_2 die Einwaagen der gelösten Substanzen
M_1 und M_2 die Molargewichte der gelösten Substanzen
v_1 und v_2 die Volumina der beiden Lösungen

bedeuten. Es läßt sich also das Molargewicht der zu untersuchenden Substanz durch eine Konzentrationsbestimmung ermitteln, sofern das Molargewicht des Stoffes in der Vergleichslösung bekannt ist.

Die experimentelle Durchführung einer Mikromolargewichtsbestimmung auf dieser Grundlage ist recht schwierig. In dem bekannten Verfahren von *Barger*[32] werden wechselweise Tropfen der zu untersuchenden und einer Testlösung in Kapillaren eingebracht und die Volumsänderung dieser Tropfen infolge isothermer Destillation unter dem Mikroskop gemessen. Da die molare Konzentration der Testlösung und der Gehalt der Probelösung gegeben sind, kann das Molargewicht der eingesetzten Substanz errechnet werden, sobald ihre Lösung zwischen zwei Normallösungen, einer stärkeren und einer schwächeren, osmotisch eingegrenzt ist. Obwohl auf diese Weise die Einstellung des Dampfdruckgleichgewichtes nicht abgewartet wird, sondern in mehreren Versuchen, die nebeneinander laufen, nur die Richtung der isothermen Destillation (Ver-

[32] *G. Barger*, J. chem. Soc. (London) **85**, 286 (1904).

gleich der Dampfdrucke) festgestellt wird, ist diese Methode dennoch mühsam und zeitraubend. Selbst wenn ein Anhaltspunkt für die zu erwartende Molekülgröße vorhanden ist, bedarf es doch einer Reihe von Vergleichslösungen, wie die Versuchsprotokolle in der Originalarbeit zeigen. Der Vorteil des Verfahrens, daß Lösungsgemische verwendet werden können, wird wettgemacht durch den Umstand, daß weder Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck (Äther, Chloroform verlangen einen besonderen Verschluß der Kapillaren), noch solche mit hohem Siedepunkt (lange Versuchsdauer, schwankende Resultate) gewählt werden dürfen. Das Füllen der Kapillaren erfordert große Übung, weil es sehr rasch vorgenommen werden muß (Änderung der Konzentration durch Verdampfen oder Aufnahme von Feuchtigkeit), die zulässige Dicke der Tropfen durch das Mikroskop (Vergrößerung) bestimmt ist und die Zwischenräume möglichst klein gehalten werden sollen (Zusammenlaufen der Tropfen bei der geringsten Erschütterung oder Temperaturänderung). Um genaue Resultate zu bekommen, wird man einer orientierenden Messung, die ein Ergebnis in weiten Grenzen nach langem Probieren zeitigt, einen Vergleich mit fein abgestuften Normallösungen folgen lassen müssen.

K. Schwarz[33] hat daher mit seinem Kugelapparat versucht, mit einer einzigen Vergleichslösung ans Ziel zu kommen, indem er die isotherme Destillation der verdünnteren in die stärkere Lösung bis zur Einstellung des Gleichgewichts auslaufen läßt und dann eine Konzentrationsbestimmung durch Wägung der beiden Flüssigkeitsmengen vornimmt. Doch ist, im Gegensatz zu *Barger*, der sich einfacher Kapillaren bedient, die Anordnung von *Schwarz* unhandlich, ganz abgesehen davon, daß für jeden Versuch ein Apparat geopfert werden muß. Das Verfahren ist nicht ausgearbeitet, aber die vorläufigen Erfolge erweisen seine prinzipielle Brauchbarkeit. Da keine Möglichkeit vorgesehen ist, den Fortgang der Destillation messend zu verfolgen, kann während der Bestimmung nicht entschieden werden, ob und wann sich Gleichgewicht eingestellt hat; die Versuchsdauer muß daher empirisch ermittelt werden (48 Stunden für Benzol).

Diesem Mangel hat *Signer*[34] abgeholfen, indem er den Kugelapparat durch zwei auf 0,1 ml geteilte Meßröhren vervollständigt und damit das Verfahren zu einer Präzisionsmethode (halbmikro) ausgestaltet hat. Der mit Probe- und Vergleichslösung beschickte evakuierte Apparat wird in einen Thermostaten eingehängt und der Verlauf der isothermen Destillation beobachtet, indem man ihn von Zeit zu Zeit heraushebt, kippt und die Lösungen aus den Kugeln in die Meßröhren überführt. Die (auf 0,02 ml genau) abgelesenen Volumina werden in Volum-Zeit-Diagramme eingetragen und die in asymptotischer Annäherung erreichten Gleich-

[33] *K. Schwarz*, Mh. Chem. **53**, 926 (1929).
[34] *R. Signer*, Ann. Chem. **478**, 246 (1930).

gewichtsvolumina zur Berechnung des Molargewichts in die Gl. (1) eingesetzt. Die mit den verschiedensten Substanzen, auch Hochmolekularen, erhaltenen Kurvenzüge entsprechen einander vollkommen; es findet tatsächlich gleichmäßige Destillation der verdünnteren in die konzentriertere Lösung in dieser Anordnung statt.

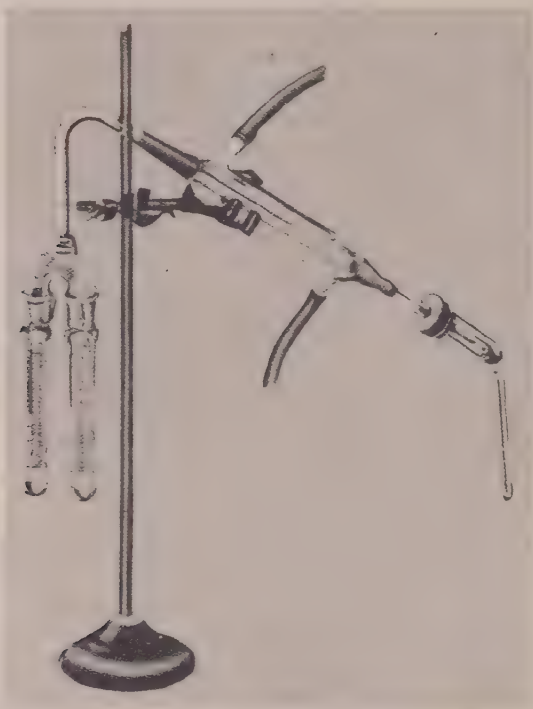


Abb. 5.

Da jedoch eine Mikromolargewichtsbestimmung nach *Signer* eine Zeit von 20 bis 100 Tagen in Anspruch nimmt, mußte der Versuch gemacht werden, einen kürzeren Weg einzuschlagen. Dazu bot sich das Makroverfahren von *Blackmann* an, das von uns zu einer brauchbaren Mikromethode ausgearbeitet worden ist.

Der Apparat (Abb. 5, Gesamtansicht).[35]

Der Apparat besteht aus zwei starkwandigen Eprouvetten, die durch ein eingeschliffenes gegabeltes Dampfableitrohr miteinander verbunden

[35] Hersteller P. Haack, Wien IX.

sind (Sicherung der Schliffverbindung durch Spiralfedern). Sie haben einen Fassungsraum von 10 ml und sind wie Büretten mit einer Teilung (0,1 ml) gegen weiße Belegung mit *Schellbach*-Streifen versehen. Das Ableitrohr verengt sich oberhalb der Gabelung und ist — rechtwinklig zur Ebene der Eprouvetten — schräg nach abwärts gebogen, so daß es mit einem passenden Mantel als absteigender Kühler dienen kann. Die Eprouvetten werden bis zum Schliff in ein Wasserbad (weites Becherglas) eingesenkt, das mit einem Vakuummotor nach *Soltys* gerührt wird.

Das Verfahren.

In der Originalarbeit[36] von *Blackmann* (Makroverfahren) ist keine Arbeitsvorschrift angegeben; die Methode mußte daher mit dem Mikroapparat neu entwickelt werden. Bei der Durchführung zahlreicher Molargewichtsbestimmungen sind die Bedingungen und der Ablauf des einzelnen Versuchs eingehend studiert worden, so daß sich ein klares Bild von dem Wesen des Vorganges hat gewinnen lassen. Unterzieht man die Versuchsprotokolle von *Blackmann* einer kritischen Betrachtung, so fällt auf, daß durchwegs gleiche Einwaagen (50 mg) sowie dasselbe Lösungsmittel (Äther) gewählt worden sind, und daß die Auswertung der Meßergebnisse nur bedingt richtig ist. Die Verwendung gleicher Substanzmengen zur Herstellung der beiden Lösungen wird damit begründet, daß „das Arbeiten und Berechnen dadurch vereinfacht werde". Dies ist keineswegs der Fall, weil es ungleich zeitraubender ist, 50 mg *genau* einzuwägen, als den Faktor g_1/g_2 in Gl. (1) zu errechnen; ganz abgesehen davon, daß, wenn dabei Wägefehler auftreten, sie gerade bei diesem Verfahren schwer ins Gewicht fallen, da das Molargewicht nur aus der Konzentration ermittelt wird. Auch sind die Unterschiede in der Normalität der beiden Lösungen so geringe (0,002 bis 0,006), daß sie leicht verwischt werden können; dann ist aber das Gelingen der Bestimmung kein Problem mehr, weil man schon von gleichmolaren Lösungen ausgeht. Es ist ferner nicht günstig, eine osmometrische Methode mit einem einzigen Lösungsmittel zu erproben, selbst wenn man sich davon überzeugt hat, daß sie so am besten gelingt, weil der Wert einer Methode wesentlich mit ihrem Anwendungsbereich zusammenhängt. Was endlich die Auswertung der Meßergebnisse anbelangt, so muß sie mindestens als irreführend bezeichnet werden. Es ist klar, daß die abgelesenen Volumina v_1 und v_2 der beiden Lösungen, bzw. ihr Verhältnis v_2/v_1, nur dann in Gl. (1) eingesetzt werden dürfen, wenn sie „Gleichgewichtsvolumina" sind, d. h. wenn sie in einem Bereich gleichmäßigen Siedens ermittelt worden sind. Der Versuch verläuft nämlich keineswegs so, daß eine asymptotische Annäherung an einen Gleichgewichtszustand stattfindet, wie *Signer* sie in seinen Volum-Zeit-

[36] *P. Blackmann*, J. Chem. Soc. (London) 87, 1474 (1905).

Kurven bei isothermer Destillation der Lösungen ineinander aufgenommen hat, sondern in einem Schwanken um die Gleichgewichtslage, die nur über ein kurzes Zeitintervall „gehalten" werden kann. Es sind daher aus einer Reihe von Ablesungen nur diejenigen zur Bildung eines *Mittelwertes* für das Verhältnis v_2/v_1 geeignet, die „Siedegleichgewicht" *anzeigen* (s. Versuchsprotokoll, S. 98); verwendet man wie *Blackmann* alle, so ist ein richtiges Resultat ein Zufallstreffer. Die Übereinstimmung des gefundenen Molargewichts mit dem aus der Formel errechneten ist dann nicht das Ergebnis eines richtig geführten Versuchs, sondern hängt von der Zahl der Ablesungen und dem „Gang" des Faktors v_2/v_1 ab.

Beispiel. Analyse Nr. 15: Bestimmung des Molargewichts von α-Naphthol ($M = 144$) durch Vergleich mit 1-Brom-2,4-dinitrobenzol ($M = 247$); Lösungsmittel: Äther; gleiche Einwaagen: 50 mg; Versuchsdauer: 40 Minuten.

Das Verhältnis v_1/v_2 nimmt folgende Werte an: 1,65; 1,70; 1,90; 1,90; 1,90; 1,61; 1,50; 1,60; es ergibt sich als Mittelwert 1,72. Da die Einwaagen gleich sind, nimmt Gl. (1) die Form $M_2 : M_1 = v_1 : v_2$ an, eingesetzt $247 : 144 = 1{,}72$. Die Auswertung der Ablesungen ist aber nur richtig, weil bei $v_1/v_2 = 1{,}70$ zufällig das Siedegleichgewicht lag, der „Gang" des Faktors also tatsächlich Schwankungen um die Gleichgewichtslage entsprach. Denn für $v_1/v_2 = 1{,}90$ würde sich für α-Naphthol ein Molargewicht von 130, für $v_1/v_2 = 1{,}50$ ein Molargewicht von 165 „finden" lassen, und wer ohne Kenntnis des Vorganges die Methode nacharbeitet, wird trotz schöner Mittelwerte falsche Resultate erzielen.

Als vollkommenes Mißverständnis aber muß eine Arbeit[37] von *E. W. Blank* und *M. L. Willard* bezeichnet werden, die es unternommen haben, das *Blackmann*-Verfahren als „micro molecular-weight determination by a differential vapour-pressure method" auszugestalten. Die Verfasser haben den Makroapparat so umgebaut, daß er zu funktionieren aufgehört hat, wie wir uns durch Versuche mit einem genau nach der Skizze in ihrer Publikation gefertigten Modell überzeugt haben. Da *Blank* entgegen allen Erfahrungen *Blackmanns* annimmt, daß das Verhältnis v_2/v_1 eine *Konstante* für den weiteren Verlauf des Versuchs ist, wenn sich einmal Gleichgewicht eingestellt hat, worunter die Verfasserin offenbar die Tatsache versteht, daß überhaupt beide Lösungen sieden, so verzichtet sie auf sämtliche Ablesungen, läßt die Lösungen bis auf 2 ml absieden und ermittelt am Ende mit einer einzigen Wägung, von der sie die Einwaage und das Gewicht der Pt-Tetraeder, die gegen Siedeverzug eingebracht worden sind, abziehen muß, die „Gleichgewichtsvolumina". Es ist nicht erstaunlich, daß in 20 Minuten ein beinahe theoretisches Resultat auftritt, bei Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel und der

[37] *E. W. Blank* and *M. L. Willard*, J. chem. Educat. **9**, 1819 (1932).

(flüchtigen) Testsubstanz Naphthalin, weil sich mit dem Rechenschieber das Verhältnis M_1/M_2 bei gleichen (unbekannten) Einwaagen bequem ausrechnen läßt, die Auswaagen finden sich dann von selbst.

Mikroverfahren.

Nach gründlicher Reinigung (Säure, Aqu. dest., Alkohol, Äther) und Trocknung des Apparats werden in die beiden Eprouvetten die Einwaagen der zu untersuchenden und der Vergleichssubstanz in Form von Pastillen (*Pregl*sche Pastillenpresse) eingebracht und völlig reines und trockenes Lösungsmittel (etwa 6 ml) nachgefüllt. Zur Vermeidung von Verwechslungen tragen die Eprouvetten eine Bezifferung (1 und 2, entsprechend v_1 und v_2). Um ruhiges Sieden der Lösungen zu erzielen, werden *Boegel*sche Siedekapillaren eingeworfen, die sich ausgezeichnet bewährt haben. Nun werden die Eprouvetten mit den Spiralfedern an den Glashäkchen des Gabelrohres befestigt, bis zum Schliff in ein Wasserbad (3-l-Becherglas) eingesenkt und der Apparat in dieser Stellung am Kühler geklammert. Der Vakuummotor wird so am Stativ angeschraubt, daß der Flügelradrührer symmetrisch unter den beiden Eprouvetten läuft. Ein *Anschütz*-Thermometer wird eingehängt und der Kühler mit einem *Höppler*-Thermostaten gekoppelt, dessen Thermometer entsprechend der Siedetemperatur des gewählten Lösungsmittels eingestellt wird (z. B. für Äther auf 30° C). Auf diese Weise wird während des ganzen Versuchs gegen außen ein gleichbleibendes und vor allem abgestuftes Temperaturgefälle erreicht und damit — bei konstanter Badtemperatur — die Destillationsgeschwindigkeit geregelt. Denn unsere Erfahrungen haben gezeigt, daß der Erfolg der Bestimmung wesentlich mit der Versuchsdauer zusammenhängt; sieden die beiden Lösungen zu rasch ab, dann können sie bei größerer Verschiedenheit ihrer Konzentrationen auf dem verhältnismäßig kurzen Wege (von 6 auf 2 bis 3 ml, je nach der Löslichkeit der eingesetzten Substanzen) nicht zum Ausgleich kommen. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, den für den Druckausgleich vorgesehenen Teil des Apparats, die Rohrgabel, mit einer Asbestschnur bis zum Ansatz des Kühlermantels zu umwickeln, weil sich die Dämpfe des Bades darauf absetzen und eine Abkühlung herbeiführen. Das Bad wird nun rasch bis etwa 10° unter den Kochpunkt des Lösungsmittels angeheizt und hierauf die Temperatur langsam mit Hilfe eines Mikrobrenners im Verlauf einer halben Stunde gesteigert, bis Sieden eintritt. Diese Phase ist *entscheidend* für den Ablauf des Versuchs; gelingt es nicht, eine der beiden Lösungen (die verdünntere) zu früherem oder rascherem Absieden zu bringen, während die andere (stärkere) ihr Volumen kaum ändert, so muß der Versuch neu angesetzt werden. Denn nur bei sehr nahen Konzentrationen (Differenz etwa 0,001 mol/l) dürfen die beiden Lösungen gleichmäßig absieden, weil schon zu Beginn die Gleichgewichtslage er-

reicht wird. Ist daher kein Anhaltspunkt für die Molekülgröße der zu untersuchenden Substanz gegeben, so wird man bei annähernd gleichen Einwaagen (10 bis 15 mg) nacheinander Vergleichssubstanzen mit steigendem Molargewicht verwenden, bis ein Versuch eindeutig verläuft. Die beiden Lösungen werden in ruhigem Sieden belassen (indem man die Badtemperatur innerhalb von Zehntelgraden — nicht mehr als 1° über dem Siedepunkt des Lösungsmittels — konstant hält) und mit der Lupe die Verminderung der Volumina in Intervallen von Zehntelmillilitern gleichzeitig an der Teilung der Eprouvetten ermittelt; mit Hilfe der *Schellbach*-streifen kann die Messung trotz der Bewegung der Menisken auf 0,02 ml genau durchgeführt werden. Die Ablesungen werden notiert (laufende Beobachtung der Badtemperatur) und das Verhältnis v_2/v_1 errechnet; der Versuch wird abgebrochen, sobald sich Ausfallen von Substanz bemerkbar macht. Die Versuchsdauer beträgt für Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck (Äther, Aceton) zwei, für Alkohol u. ä. etwa 4 bis 5 Stunden. Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse ist nur jener Bereich in Betracht zu ziehen, in dem sich tatsächlich Gleichgewicht eingestellt hat; die übrigen Ablesungen werden verworfen. Dabei sind im wesentlichen zwei Versuchstypen zu unterscheiden:

1. Die Konzentrationen der beiden Lösungen lagen nicht weit auseinander (0,003 bis 0,005 mol/l), sie nehmen daher zuerst unregelmäßig an Volumen ab, um dann über ein längeres Zeitintervall gleichmäßig abzusieden; der Faktor v_2/v_1 in Gl. (1) ergibt sich als Mittelwert aus den Quotienten der „Gleichgewichtsvolumina".

2. Die Konzentrationen der beiden Lösungen lagen weiter auseinander (0,005 bis 0,01 mol/l), es läßt sich — meist gegen Ende des Versuchs — ein „Umkehrpunkt" auffinden, an dem die stärkere Lösung plötzlich abzusieden beginnt; sie holt die stetig ihr Volumen ändernde verdünntere Lösung in Sprüngen ein. Offenbar liegt in solchem Fall Siedeverzug vor, d. h. die ursprünglich stärkere Lösung ist schon eine Zeitlang zur verdünnteren geworden, das Verhältnis hat sich umgekehrt. Für den Faktor v_2/v_1 in Gl. (1) ist daher jener Wert einzusetzen, der dem „Umkehrpunkt" entspricht.

Versuchsprotokoll.

Untersuchte Substanz: 1-Brom-2,4-dinitrobenzol; Vergleichssubstanz: Benzidin ($M = 184{,}23$); Lösungsmittel: Aceton; Versuchsdauer: 2 Stunden.

Einwaagen:

Probe (M_1)	Test (M_2)
515,523 mg	510,563 mg
501,715 „	501,516 „
13,808 mg	9,047 mg

$$g_1/g_2 = 1{,}5263$$

v_1 ml	v_2 ml	T. °C	v_2/v_1	
6,3	6,5	19		
6,6	6,7	56		
6,6	6,6	56,2	1,060	
6,6	6,5	56,2	0,985	
6,5	6,3	56,2	0,980	
6,5	6,1	56,4	0,940	
6,2	5,7	56,5	0,920	
6,0	5,4	56,7	0,900	Bereich
5,7	5,1	56,7	0,898	gleichmäßigen
5,4	4,8	56,8	0,890	Siedens
5,2	4,5	56,6	0,866	
5,1	4,3	56,2	0,845	

$v_2/v_1 = 0{,}896$ (mittel)
$M_{ber.} = 247{,}0$
$M_{gef.} = 251{,}9$
$\Delta = +2\%$

Belegbestimmungen.

Relative Genauigkeit der Methode:

Untersuchte Substanz: Thymol, Molargew. 150,2.

Vergleichssubstanz	Lösungsmittel	Molargew.$_{gef.}$	Abweichung vom ber. Wert (%)
1-Brom-2,4-dinitrobenzol (247) ...	Äther	158,7	+ 5,7
Azobenzol (182,2)	Pentan	139,7	— 6,8
Anthranilsäure (137,1)	Äthanol	156,4	+ 4,0
Cumarin (146,1)	Benzol	148,8	— 0,9

Absolute Genauigkeit der Methode:

Zusammenstellung von an verschiedenen Substanzen erzielten Ergebnissen:

Untersuchte Substanz: Anthranilsäure; Vergleichssubstanz: Phthalsäureanhydrid ($M = 148{,}03$); Lösungsmittel: Äther; Versuchsdauer: 1 Stunde.

g_1	g_2	v_2/v_1 (mittel)	Molargew.$_{ber.}$	Molargew.$_{gef.}$	Δ (%)
6,726 mg	6,365 mg	1,018	137,1	137,7	+ 0,5

Untersuchte Substanz: unbekannt;[38] Vergleichssubstanz: Azobenzol ($M = 182{,}2$); Lösungsmittel: Äther; Versuchsdauer: 1 Stunde.

g_1	g_2	v_2/v_1 (mittel)	Molargew.$_{ber.}$	Molargew.$_{gef.}$	Δ (%)
18,979 mg	12,297 mg	0,795	224,5	223,6	— 0,4

[38] Von Herrn Dr. *W. Gruber* vom II. Chemischen Institut freundlichst zur Verfügung gestellt.

Untersuchte Substanz: β-Naphthol; Vergleichssubstanz: Benzoesäure (M = 122,1); Lösungsmittel: Äther; Versuchsdauer: 2 Stunden.

g_1	g_2	v_2/v_1 (mittel)	Molargew.-ber.	Molargew.-gef.	Δ (%)
10,453 mg	11,870 mg	0,962	144,2	144,1	—

Untersuchte Substanz: Benzoesäure; Vergleichssubstanz: m-Dinitrobenzol (M = 168,1); Lösungsmittel: Äther; Versuchsdauer: $1^1/_2$ Stunden.

g_1	g_2	v_2/v_1 (mittel)	Molargew.-ber.	Molargew.-gef.	Δ (%)
10,783 mg	13,061 mg	0,850	122,1	118,0	— 3,5

Untersuchte Substanz: m-Dinitrobenzol; Vergleichssubstanz: β-Naphthol (M = 144,2); Lösungsmittel: Äther; Versuchsdauer: 2 Stunden.

g_1	g_2	v_2/v_1 (mittel)	Molargew.-ber.	Molargew.-gef.	Δ (%)
13,760 mg	11,709 mg	1,042	168,1	176,4	+ 5,0

Untersuchte Substanz: Azobenzol; Vergleichssubstanz: Acenaphthen (M = 154,1); Lösungsmittel: Pentan; Versuchsdauer: 1 Stunde.

g_1	g_2	v_2/v_1 (mittel)	Molargew.-ber.	Molargew.-gef.	Δ (%)
14,080 mg	11,575 mg	0,978	182,2	183,3	+ 0,6

Untersuchte Substanz: Benzidin; Vergleichssubstanz: Anthranilsäure (M = 137,1); Lösungsmittel: Aceton; Versuchsdauer: 3 Stunden.

g_1	g_2	v_2/v_1 (mittel)	Molargew.-ber.	Molargew.-gef.	Δ (%)
7,000 mg	6,803 mg	1,240	184,2	174,9	— 5,0

Untersuchte Substanz: p-Toluidin; Vergleichssubstanz: β-Naphthol (M = 144,2); Lösungsmittel: Äthanol; Versuchsdauer: 7 Stunden.

g_1	g_2	v_2/v_1 (mittel)	Molargew.-ber.	Molargew.-gef.	Δ (%)
12,133 mg	12,378 mg	0,766	107,1	108,3	+ 1,0

Untersuchte Substanz: α-Naphthylamin; Vergleichssubstanz: Benzoesäure (M = 122,1); Lösungsmittel: Benzol; Versuchsdauer: 5 Stunden.

g_1	g_2	v_2/v_1 (mittel)	Molargew.-ber.	Molargew.-gef.	Δ (%)
13,194 mg	12,522 mg	0,831	143,2	139,5	— 2,6

Untersuchte Substanz: Cumarin; Vergleichssubstanz: Thymol (M = 150,2); Lösungsmittel: Benzol; Versuchsdauer: 4 Stunden.

g_1	g_2	v_2/v_1 (mittel)	Molargew.-ber.	Molargew.-gef.	Δ (%)
9,417 mg	10,521 mg	1,163	146,1	144,3	— 1,2

Andere osmometrische Mikromethoden.

G. Barger, J. chem. Soc. (London) **85**, 286 (1904); **87**, 1042 (1905); Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1754 (1904). — *G. Barger* and *A. J. Ewins*, J. chem. Soc. (London) **87**, 1756 (1905).

Beiträge zur Methode von *Barger*:

Kumao Yamakami, Chem. Zbl. **1920 IV**, 61. — *K. Rast*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1979 (1921); Z. physiol. Chem. **126**, 100 (1923). — *C. Hrynakowski*, Chem. Zbl. **1925 I**, 1634. — *A. Friedrich*, Mikrochem. **6**, 97 (1928). — *E. Berl*

und *O. Hefter*, Ann. Chem. **478**, 235 (1930). — *J. R. Spies*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 250 (1933). — *K. Rast*, Chemiker-Ztg. **59**, 853 (1935). — *F. Pregl-H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 296. Berlin 1935.

Kugelverfahren.

K. Schwarz, Mh. Chem. **53**, 926 (1929) (erster Kugelapparat zur osmometrischen Mikromolargewichtsbestimmung; Verfahren nicht ausgearbeitet). — *R. Signer*, Ann. Chem. **478**, 246 (1930) (Kugelapparat für Serienbestimmungen, Anwendung der Methode auf Hochmolekulare, Hersteller G. Riedel, Leipzig C 1). — *M. af Hällström*, Chem. Zbl. **1935 I**, 1421 (aus Schliffkolben zusammengesetzter Apparat, der in Thermostaten versenkt wird).

Ich danke Herrn Professor Dr. *P. Thiessen* und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Unterstützung meiner Arbeiten. Herr Dr. *Fritz Wiener*, Graz, hat mir seinerzeit bei der literarischen Bearbeitung des Gesamtgebietes der Mikromethodik zur Ermittlung physikalischer Konstanten wesentliche Hilfe geleistet, und Herr *Alfred Haack* hat sich große Verdienste während der Erprobung der Apparate erworben. Meinen Mitarbeitern Frl. Dipl. Chem. *Sibilla Bontempo* und Frau *Grete von Kenzian* verdanke ich die Durchführung der zahlreichen Bestimmungen und wertvolle Anregung durch sorgfältige Beobachtungen.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Veröffentlichung ist die Mikromethodik zur Ermittlung des Molargewichts mit Ausnahme der Kryoskopie vollständig bearbeitet. Zur Bestimmung des Molargewichts aus der Dampfdichte wurde ein neues Verfahren nach dem Prinzip von *Blackmann* entwickelt und das bekannte Quecksilberverdrängungsverfahren von *Niederl* ausgestaltet. Die Versuche, Dampfdichten unter beliebigem Druck zu messen, sind noch nicht abgeschlossen, doch sind bereits gute Ergebnisse mit der für diesen Zweck gebauten Apparatur erzielt worden.

Zur Bestimmung des Molargewichts in Lösung wurden zwei neue Mikromethoden, eine tensimetrische und eine osmometrische, ausgearbeitet und das ebullioskopische Verfahren von *Menzies* in brauchbare Form gebracht.

Für den Bau der Apparate hat das vorhandene Schrifttum lediglich als Anregung gedient; nur durch eingehendes Studium an Modellen konnten die Bedingungen erkannt werden, die einwandfreies Arbeiten gewährleisten. Die Anordnungen sind so weitgehend entwickelt, daß ihre Einführung in die mikrochemische Technik gerechtfertigt erscheint.

In den Literaturnachweisen ist eine Zusammenfassung aller bisher bekannt gewordenen Verfahrensweisen gegeben.

Résumé *(W)*.

Dans cette publication, l'auteur décrit les microméthodes pour la détermination du poids moléculaire, à l'exception de la cryoscopie. Pour la déter-

mination du poids moléculaire par la densité de vapeurs, on établit un nouveau procédé selon *Blackmann* et on complète le procédé de *Niederl*, connu sous le nom „Quecksilberverdrängungsverfahren". Les essais qui ont été faits pour mesurer les densités de vapeurs sous n'importe quelle pression, ne sont pas encore terminés; cependant on est arrivé à de bons résultats à l'aide d'un appareil fabriqué dans ce but.

Pour déterminer le poids moléculaire en solution, on étudie deux nouvelles méthodes micro, une tensiométrique et une autre, osmométrique; on a également mis sous une forme facilement utilisable le procédé ébullioscopique de *Menzies*.

Pour la construction des appareils, la littérature a été seulement utilisée comme incitation; ce n'est qu'expérimentalement à l'aide d'études approfondies, usant des modèles, qu'on est arrivé à obtenir les conditions qui permettent un travail exact. Les appareils sont si développés que leur introduction dans la technique microchimique semble justifiée.

On donne tous les renseignements bibliographiques antérieurs concernant ces procédés.

Sammelreferat.

Fortschritte der Polarographie im Jahre 1941.

Von
J. Heyrovský.

Mit 2 Abbildungen.

Seit der Veröffentlichung der Monographie,[1] die im Jahre 1940 verfaßt wurde, sind viele Abhandlungen erschienen, die neue polarographische Arbeitsvorschriften sowie technische Vervollkommnungen bringen. Die wichtigsten von diesen — soweit sie zur Zeit zugänglich sind — werden im folgenden Bericht beschrieben. Diejenigen Abhandlungen, die bis Ende 1941 veröffentlicht wurden und im polarographischen Schrifttum der Monographie nicht angeführt sind, findet man zu Ende dieser Abhandlung in einem chronologisch angeordneten Verzeichnis. Es ist die Absicht des Verfassers, weiterhin solche Ergänzungen des polarographischen Schrifttums in dieser Zeitschrift zu veröffentlichen, und er bittet deswegen alle Fachgenossen um freundliche Zusendungen ihrer Sonderdrucke sowie um Mitteilungen der im Gebiete der Polarographie gewonnenen Erfahrungen.

Meßtechnik.

Gefäß: Für die Befreiung der zu untersuchenden Flüssigkeit von Luft, welcher Vorgang oft mit Zeitverlust verbunden ist, schlägt *E. Weinig* (777)[2] ein Zerstäubungsgerät (Abb. 1) vor. Es eignet sich besonders zu Untersuchungen schäumender Flüssigkeiten, wie Blut, Serum und biologischer Extrakte. Stickstoff oder ein anderes indifferentes, sauerstofffreies Gas wird durch das Zerstäubungsröhrchen geleitet, wodurch die Flüssigkeitsteilchen von der Luft befreit und an die Wand des Austreibungsrohres geschleudert werden. Dort vereinigen sie sich und werden im elektrolytischen Gefäß gesammelt. Somit können

[1] *J. Heyrovský*, Polarographie. Wien 1941.

[2] Die Nummern beziehen sich auf das am Ende angegebene Schrifttumverzeichnis.

die im Gefäßchen vorhandenen 2 bis 3 ml in $^1/_2$ Minute völlig von Luftsauerstoff befreit werden. *E. Weinig* gibt auch eine passende Form für ein Elektrolysiergerät an (Abb. 2). Es besteht aus einem Gefäß mit einer Quecksilberschicht, die zum Zuleiten des Stromes zur ruhenden Quecksilberelektrode dient. In das Quecksilber taucht das Elektrolysenröhrchen, in dessen Boden zur Vermittlung des elektrischen Kontakts ein etwa 5 mm langer Platindraht eingeschmolzen ist. Sobald der Platindraht von dem von der tropfenden Elektrode herabfallenden Queck-

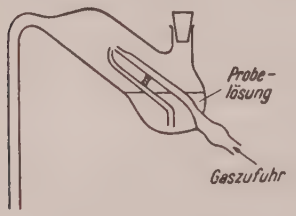


Abb. 1.

Abb. 2.

silber bedeckt ist, kann die Kurve aufgenommen werden. Das Elektrolysengefäß umfaßt die oben angegebenen 2 bis 3 ml; wenn geringere Mengen, etwa $^1/_2$ bis 1 ml, zur Verfügung stehen, verwendet man Röhrchen von gleicher Länge wie in Abb. 2, die aber unten entsprechend verengt sind.

Die Verwendung dieser „Kontaktröhrchen" bringt nicht nur eine bedeutende Quecksilberersparnis mit sich, sondern hat auch die Annehmlichkeit, daß eine längere Berührung der zu untersuchenden Lösung mit Quecksilber fast völlig vermieden werden kann.

Zeichnung der Kurven: Daß eine unmittelbare Aufzeichnung der Stromspannungskurven in Tintenschrift auf Schreibgeräten, die als Koordinatenschreiber ausgebildet sind, hinter der photographischen Technik nicht zurück bleibt, zeigen die neuesten Diagramme, die einerseits mit einem Meßverstärker und Tintenschreiber von Siemens und Halske, und anderseits mit einem „Radiometer"-Polarographen (Kopenhagen) erhalten werden. *F. Lieneweg*[3] (*672*) erzielte eine kontinuierliche Aufzeichnung der jeweiligen Stromstärke (also ohne punktförmige Registrierung); dabei können die durch Abtropfen des Quecksilbers verursachten Zacken mittels Parallelschaltung eines Kondensators zum Meßwerk des Tintenschreibers willkürlich verkleinert werden.

[3] DRGM. 1422889 vom 11. XI. 1936.

Es sei hier bemerkt, daß die Benutzung eines elektrolytischen Kondensators von großer Kapazität zur Dämpfung des Galvanometers schon vor der Arbeit von *J. J. Lingane* und *H. Kerlinger* (*673*), die allein in der Monographie S. 220 erwähnt ist, im Jahre 1938 von *E. Forche* in seiner Dissertation (Polarographische Studien, Leipzig 1938) eingeführt wurde. Eine derartige Dämpfung ist von Wert, wenn es sich um Spuren unedler Bestandteile im Überschuß von edleren handelt (wie z. B. Zn in Pb). Bei Anwendung eines Gegenstromes zur Kompensation des Diffusionsstromes des edleren Bestandteiles (Pb) können die großen Zacken an der Kurve mittels geeigneter Dämpfung verkleinert und somit eine fast zackenlose Kurve erhalten werden. Dabei soll die Spannungssteigerung bei solchen starken Dämpfungen entsprechend der Verlangsamung der Galvanometerspiegelbewegung verlangsamt werden.

F. Lieneweg (*738*) hat eine unmittelbare Messung des unedleren Bestandteiles durch Benutzung einer zweiten Kapillarelektrode eingeführt. Unter Verwendung einer gemeinschaftlichen Bezugselektrode wird an die zweite Tropfelektrode eine kleinere Spannung angelegt, und zwar derart, daß der Stromanstieg für den zu untersuchenden unedleren Bestandteil noch nicht eintritt; an der ersten Elektrode dagegen liegt eine solche Spannung, daß der Diffusionsstrom des betreffenden Bestandteiles bereits erreicht ist. Die Differenz der beiden Ströme, die durch eine geeignete Differenzschaltung mittels Galvanometerausschlages direkt gemessen wird, ergibt den Gehalt des zu bestimmenden Stoffes.

Dieses Differenzverfahren kann sich allerdings nur in solchen Fällen von Serienanalysen als zweckmäßig erweisen, wo Lösungen in der gleichartigen Zusammensetzung anfallen und wo die Diffusionsströme gut ausgeprägt sind.

Quantitative Bestimmungen.

Natrium und Kalium: W. Kemula und *W. Michalski* (Monographie, Schrifttum-Nr. 423) leiten eine gleichzeitige Bestimmung von K und Na von der Größe des Diffusionsstromes, d. h. von der Stufenhöhe einer 0,01 n-Lösung der Chloride der beiden Kationen K^+ und Na^+ ab. Im Überschuß eines indifferenten Elektrolyten $[N(CH_3)_4OH]$ ist nämlich die Stufe der betreffenden Alkalien, falls nur K^+-Ionen anwesend sind, 1,258mal größer, als wenn nur Na^+-Ionen vorhanden sind. Gemäß einer Eichkurve, welche die Stufenhöhe bei verschiedenen Verhältnissen von $K^+ : Na^+$ angibt, wird das Verhältnis K:Na entziffert. Wesentlich ist es, daß die zur polarographischen Aufnahme vorbereitete Lösung die Chloride der beiden Alkalimetalle immer in genau derselben Chloridkonzentration (0,01 n) enthält. Von Urin müssen vorerst fremde Ionen und organische Beimengungen durch Abdampfen und Erhitzen entfernt werden.

Aluminium: Die polarographische Bestimmung von Al^{+++}-Ionen wird leicht durch eine Überdeckung der H^+-Ionenstufe gestört. Deswegen

muß die H^+-Ionenkonzentration womöglich klein gehalten werden, was wieder eine Hydrolyse des Al-Salzes verursachen kann. Darum muß der p_H-Wert der Lösung ziemlich genau (bei 3,25) eingestellt werden. Das geschieht nach *G. Semerano* und *I. Ronchi* (767) bei der Grünfärbung eines Gemisches von Methylenblau und Methylgelb. Diese Autoren haben einen polarographischen Analysenvorgang der ultraleichten Magnesiumlegierungen ausgearbeitet, mittels welcher eine Analyse von 99,95%igem Magnesium auf 0,0001% einiger Verunreinigungen durchgeführt werden kann. Bei der Bestimmung von Aluminium werden zu 0,1 g der Legierung 5 ml H_2O und dann bis 1 ml konz. HCl tropfenweise zugegeben, nachher wird die Lösung mit 1 Tropfen Methylrot versetzt und mit NH_3 neutralisiert. Zunächst wird $NH_3 + (NH_4)_2S$ zugetropft, bis Al gefällt ist, wobei Mg in Lösung bleibt. Der Sulfidniederschlag wird in Salzsäure gelöst und mit LiOH bis zur Grünfärbung des Indikators versetzt; dann wird zur Lösung noch LiCl zugegeben und polarographiert.

B. A. Geller und *A. M. Sanko* (*642*) bestimmen Al in Mg-Legierungen wie folgt: 0,2 bis 0,5 g der Legierung werden in geringem Überschuß von 2 n-HCl gelöst, die Lösung abgekühlt, mit Bromphenolblau versetzt und zuerst mit $Ca(OH)_2$-Milch neutralisiert, bis die gelbe Farbe ins Gelblichgrüne übergeht, und dann vorsichtig $Ca(OH)_2$-Lösung bis zur hellgrünen Farbe zugegeben. Diese Lösung wird zu 1000 ml aufgefüllt und polarographiert.

Zink: Im Pflanzenmaterial wird Zink nach *J. F. Reed* und *R. W. Cummings* (*681*) folgendermaßen bestimmt: 0,2 bis 0,5 g der trockenen Pflanzen werden unterhalb 430° verascht und die Asche mit 1 bis 2 ml konz. HCl zur Trockne eingedampft, der Rückstand in einigen Milliliter 1 n-HCl gelöst und mit 20 bis 30 ml Wasser in einen 50-ml-Becher übergeführt. Durch Zugabe von verdünntem NH_3 wird die Lösung auf einen p_H-Wert von 4 bis 5 eingestellt, wobei praktisch alles Al und Fe ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 25 ml einer 0,1 n-Ammoniumacetat- und 0,025 n-KCNS-Lösung aufgenommen. Nach Verdrängen der Luft mittels Durchleitens von reinem Stickstoff wird die Lösung polarographiert. Die in Pflanzenaschen anzutreffenden Bestandteile stören nicht. Die zu bestimmenden Zn-Mengen liegen bei Verwendung einer 1-g-Probe zwischen 0,5 und 0,0005%.

Eisen: Dieses von *J. V. Novák* stammende Verfahren (Monographie S. 313) sei hier kurz wiedergegeben, wegen des in der Beschreibung auftretenden Fehlers. Etwa 0,1 g der Probe wird in 2 ml konz. HCl, wenn nötig unter Zugabe von etwas HNO_3, gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. In einem kleinen offenen Elektrolysenbecher werden dann 2 ml dieser Lösung mit 2 ml einer Lösung gemischt, welche die folgende Zusammensetzung hat: 5,3 g Na_2CO_3, 100 (auf S. 314 a. a. O. fälschlich 50!) ml einer

0,5 n-Oxalsäure, 5 ml 0,5%iger Gelatinelösung. Dann leitet man durch die Lösung etwa 1 Minute lang CO_2 und polarographiert offen. Es entsteht eine Eisen III-II-Redoxstufe bei $-0{,}49$ V, deren Höhe den Eisengehalt angibt.

Blei: Nach *V. Capitanio* (*711*) wird in einem Gemisch von Schwermetallen (Cu, Te, Cd, Ni, Zn, Co, Fe) das Blei mit Eisen mit 0,5 n-NH_3 + + 1,5 n-NH_4Cl + 0,1 n-$(NH_4)_2CO_3$ gefällt und der Niederschlag, der $Fe(OH)_3$ und $PbCO_3$ enthält, mit wenig HNO_3 gelöst und auf ein kleines Volumen abgeraucht. Dann wird 0,1 n-HCl zugefügt, die Lösung von Luft befreit und polarographisch untersucht. Die Reduktionsstufe von Eisen (III → II) sowohl als auch die Bleistufe sind gut meßbar. Nach *G. Semerano* und *V. Capitanio* (*766*) wird der Rückstand, der aus $Fe(OH)_3$ und $PbCO_3$ besteht, mit der oben angegebenen NH_3-Lösung gewaschen, mit Wasser gespült, in einigen Tropfen HNO_3 gelöst, im Platintiegel zur Trockne verdampft und mit 1 ml der folgenden Lösung aufgelöst: 90% gesätt. NH_4Cl-Lösung + 10% einer 2%igen Tyloselösung in 0,1 n-HCl. Diese Lösung wird sofort unter Registrierung der Galvanometernullinie polarographiert. Die Bleistufe wird von 0,4 V Spannung an aufgenommen, die Eisenstufe dagegen von 0 V, und zwar mit einem bis zu 0,8 V herabgesetzten Spannungsabfall am potentiometrischen Meßdraht (anstatt 4 V). Die Eisenstufe liegt zwischen 0 und 0,16 V. So können noch 0,00003% Cu, Cd, Ni, Zn, Fe und Pb mit einer 5%igen und bei größeren Gehalten mit einer bis zu 0,1%igen Genauigkeit bestimmt werden. Die angegebene NH_3-Lösung, jedoch ohne $(NH_4)_2CO_3$, wurde von *M. Vořišková* (Monographie, Schrifttum Nr. 572) zur Bestimmung der Cu-, Cd-, Ni-, Zn-, Co-, Mn-, Cr-Ionen vorgeschlagen. Durch Zugabe von $(NH_4)_2CO_3$ wird die Anwesenheit von Pb im Filtrat praktisch ausgeschieden.

E. Kroessin und *E. Wagner* (*733*) bestimmen geringe Mengen Blei im Cadmium bis unter 0,001% Pb mittels Abtrennung des Pb von der Hauptmasse des Cd durch Fällung mit NH_3 unter Zusatz von dreiwertigem Fe. Nach Auflösen des Niederschlages in verdünnter HCl und Reduktion des Fe(III) mittels $NH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$ wird die polarographische Stufe von Pb allein erhalten. Bi kann gleichzeitig mitbestimmt werden.

Das Mitreissen von $Pb(OH)_2$ und $Bi(OH)_3$ mit $Fe(OH)_3$ nach Zusatz von NH_3 wurde zur polarographischen Trennung zuerst von *S. A. Pletenew, E. I. Dubowitzkaja* und *T. N. Arefjewa* (*675*) angewendet.

Bei seinen Bleibestimmungen im Blut findet *E. Weinig* (*776*), daß bei der Bleistufe, die man nach Zerstörung der organischen Substanz und Extraktion mit 2 ml 10%iger Tartratlösung gewinnt, das Ende nie so gut wie bei reinen Bleilösungen ausgebildet ist. Dies rührt vom Eisen her, das bei der Extraktion zum Teil in Lösung geht. Diese Störung kann durch die Regelung der Dauer der Extraktion des Rückstandes mit

Tartrat vermieden werden. Die Zeit von 2 bis $2^1/_2$ Stunden ist die günstigste Extraktionsdauer. Bei einer Empfindlichkeit 1:2 gibt eine 15 mm hohe Stufe einen Bleigehalt von 70 γ in 100 ml Blut an.

Einige Schwermetalle: Der Gehalt an Pb, Sn, Bi und Cd in leichtschmelzenden Legierungen wird nach *D. Cozzi* (*715*) auf folgende Weise bestimmt: Die Legierung wird in HCl mit etwas $KClO_3$ nicht völlig zur Trockne eingedampft und dann in verdünnter HCl aufgelöst. In einem Teil dieser Lösung wird das vierwertige Zinn durch Zugabe von NaH_2PO_2 zu zweiwertigem reduziert und aufgefüllt. Das Polarogramm dieser Lösung, in Wasserstoffatmosphäre aufgenommen, gibt durch die Stufenhöhe beim Potential 0,5 V die Summe von Sn + Pb an. Zum anderen Teil der salzsauren Lösung (10 ml) werden 20 ml 20%iger Weinsäure mit einigen Tropfen Methylorangelösung zugegeben und 40%ige Natronlauge bis zum Farbenumschlag zugesetzt (d. h. bis zum $p_H = 4$); dann werden 5 Tropfen einer 1%igen Fuchsinlösung zugefügt, die Lösung auf 50 ml aufgefüllt und in einer Wasserstoffatmosphäre polarographiert. Es entstehen die Stufen: Bi bei — 0,34 V, Pb (allein) bei — 0,60 V, Cd bei — 0,80 V. Sn ergibt sich aus der Differenz.

Kupfer: Geringe Mengen von Cu in der Leber bestimmte *G. Baldassi* (*653*), indem er 3 bis 6 g der Asche mit HCl eindampft und mit 0,3%iger HCl aufnimmt; nach Zentrifugieren wird zweimal mit 0,3%iger HCl gewaschen, die Waschwässer gesammelt und 15 Minuten lang H_2S durchgeleitet; der Niederschlag von CuS wird abzentrifugiert, gewaschen und in rauchender HNO_3 gelöst, eingedampft und mit 0,1 n-KNO_3 zum Polarographieren aufgenommen. Eine Bestimmung kleiner Mengen Kupfer in Aluminium beschreibt auch *L. Lucchi* (*636*). Ferner wird eine Kupferbestimmung in Zinksulfid von *A. S. Schachow* (*693*) angegeben, wobei der Kupfergehalt durch einen Gegenstrom, der den Cu-Diffusionsstrom kompensiert, gemessen wird.

Polarometrische Titrationen von Ni, Cu, Co, Zn, Cd, Pb mit Thionalid, Dithizon, Dimethylglyoxim, Rubeanwasserstoffsäure und Sulfid wurden von *N. Alschwang* (*703*) ausgearbeitet. Die klarsten Kurven gibt Rubeanwasserstoffsäure in NH_3-Lösungen, bei Pb im Überschuß von NaOH.

Wismut: Eine neue polarometrische Titration des Wismuts haben *J. Gillis, J. Eeckhout* und *G. Standaert* ausgearbeitet (*661*). Das Fällungsmittel ist Oxin (8-Oxychinolin), gelöst in 1 n-Essigsäure. Zu 10 ml etwa 0,05 n-Bi-Lösung in etwa 10%iger HNO_3 werden 2 g Na-Tartrat zugefügt, die Lösung mit 1 n-NaOH auf Methylrot neutralisiert, dann 7,33 g Na-Acetat und 1 ml 1 n-Essigsäure zugegeben. Die Lösung hat somit einen p_H-Wert von 6, wobei das Abscheidungspotential von Bi bei — 0,70 *V* liegt. Diese Lösung wird mit einer Oxinlösung titriert, die 2 g Oxin und 5 ml Eisessig in 100 ml wäßriger Lösung enthält. Nach jeder Zugabe

wird 30 Sekunden gerührt und nach Abwarten von weiteren 30 Sekunden wird der Galvanometerausschlag bei 0,85 V Spannung abgelesen.

Mit Hilfe von Oxin titriert *A. M. Sanko* (*684*) polarometrisch Cu, Zn, Al, Mg.

Andere Elemente: Von theoretischen Arbeiten, die zwecks Untersuchung der elektrochemischen Vorgänge an der tropfenden Quecksilberelektrode unternommen wurden, aber auch praktische Anwendungsmöglichkeiten mit sich bringen, soll hier die Arbeit von *R. Hoeltje* und *R. Geyer* (*722*) erwähnt werden. Die Verfasser fanden bei Molybdänsäurelösung in 20 n-Säuren bis zu p_H 5,6 vier Stufen. Die entsprechenden Vorgänge sind: I. Mo (VI) → Mo (V), II. Mo (V) → Mo (III), III. Mo (V) (andere Modifikation) → Mo (III), IV. Mo (VI) → Mo (III). In alkalischer Lösung entstehen keine Stufen.

T. A. Krjukowa (*669*) erklärt die bei Reduktion von arseniger Säure in sauren Lösungen auftretenden vier Stufen durch folgende Vorgänge: I. $As^{+++} \rightarrow As$, II. $H_3AsO_3 \rightarrow As$, III. $As_2O_3 \rightarrow As$, IV. $As \rightarrow AsH_3$. In alkalischen Lösungen wurden keine Stufen erhalten.

W. R. Crowell, J. Heyrovský und *D. W. Engelkemeir* (*717*) untersuchten die Reduktion von Osmiumtetroxyd in gesättigter $Ca(OH)_2$-Lösung und fanden die Vorgänge: I. Os (VIII) → Os (VI), II. Os (VI) → → Os (IV) bei — 0,44 V, III. Os (IV) → Os (II) bei — 1,20 V. Das polarographische Verhalten der Lösungen von Osmiumverbindungen eignet sich zu polarometrischen Titrationen, wobei eine gesonderte Bezugselektrode nötig ist.

H. A. Laitinen und *W. A. Taebel* (*736*) bestimmen Ytterbium und Europium in Gemischen der seltenen Erden durch die Reduktionsstufe von Yb III → II bei — 1,454 V und von Eu III → II bei 0,710 V (von der 1-n-Kalomelelektrode). Unabhängig davon wurde dieselbe Bestimmung von *L. Holleck* ausgearbeitet und etwas später (1942) veröffentlicht.

G. Canneri und *D. Cozzi* (*709*) schreiben ihren Messungen der Reduktionspotentiale von Ce (IV) in sauren Lösungen Bedeutung bei der Analyse cer-haltiger Mineralien zu.

Wasserstoffperoxyd, Aldehyde: Wasserstoffperoxyd und Aldehyde in sehr kleinen Konzentrationen bestimmten *M. N. Michailova* und *M. B. Neumann* (Monographie, Schrifttum Nr. 613). H_2O_2 wird in einem Gemisch von Na-Acetat und Essigsäure bei $p_H = 4{,}3$ durch seine Stufe bei — 0,8 V bestimmt; auf diese Art können noch $2 \cdot 10^{-5}\%$ H_2O_2 erfaßt werden. Acetaldehyd und Formaldehyd lassen sich am besten in 0,1 n-NaOH bestimmen, und zwar bis zu $2{,}4 \cdot 10^{-4}\%$.

R. Akano und *M. Watanabe* (*652*) bestimmen im Trinkwasser Formaldehyd noch in 0,00001 m-Konzentration mit $\pm$ 10%iger Genauigkeit. Somit wurden in Urotroproseptin 20,36 mg%, in Urotropin 4,97 mg% und in Amphotropin 143,04 mg% Formaldehyd gefunden.

Diacetyl: Nach *A. Winkel* und *G. Proske* haben auch *G. Semerano* und *B. Polacsek* (*641*, *695*) die Elektroreduktion und die Bestimmung des Diacetyls eingehend untersucht. In 1 n-HCl erscheint nur die erste Reduktionsstufe ($\pi_{1/2} = -0{,}39$ V), die dem Vorgang $CH_3CO + H \rightarrow$ $\rightarrow CH_3COH$ (freies Radikal) zugeschrieben wird. Diese Stufe vergrößert sich bei Temperaturerhöhung auf 55° C fast dreimal gegenüber der Stufe von Cd^{++}-Ionen bei gleicher Temperatur; das Halbstufenpotential dagegen bleibt konstant. In 0,10 n-LiCl erscheinen zwei Stufen, bei — 0,85 V und — 2,02 V und in 0,10 n-NH_4Cl bei — 0,74 V und — 1,63 V; die zweite Stufe wird dem Vorgang $2\,CH_3COH + 2\,H \rightarrow CH_3CH(OH) \cdot$ $\cdot CH(OH) \cdot CH_3$ zugeschrieben. Durch alle diese Stufen kann das Diacetyl bestimmt werden. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,001 γ und bezieht sich auf 1 Teil in $2 \cdot 10^7$ Teilen Wasser. Je nach der Größe der Konzentration steigt die Genauigkeit von $\pm$ 10% bis zu $\pm$ 1%. Um Verluste des flüchtigen Diacetyls beim Durchleiten von Gasen zu vermeiden, soll der Luftsauerstoff aus dem zu untersuchenden Lösungsanteil durch Elektrolyse entfernt werden.

Aromatische Aldehyde und Ketone: Eine Reihe von Oxybenzaldehyden, Pyrrolaldehyden, Terpenketoaldehyden, Pyrrolketonen und von zwei Diacetoresorcinen wurde von *G. Scaramelli* (*688—692*, *759—761*) zwecks Konstitutionsfragen polarographisch untersucht. Da jedoch deren Reduktionspotentiale nur mittels der willkürlichen Tangentenmethode und nicht durch die Halbstufenwerte, die das an der Elektrode entstehende Redoxpotential angeben, ausgedrückt sind, werden diese Werte hier nicht wiedergegeben. Es sei auch hier darauf hingewiesen, daß organische Stoffe nur in gut gepufferten Lösungen charakteristische Stufen aufweisen, weshalb eine Angabe des p_H-Wertes jeder Stromspannungskurve beigefügt sein soll.

Zuckerverbindungen: I. Tachi (*698*) schlägt vor, Pentosen und Pentosane nach Überführung in Furfurol quantitativ zu bestimmen. So wurde neben Pentosanen auch Xylose nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen auf 160° (in HCl von $D = 1{,}06$) in eine polarographisch bestimmbare Form übergeführt.

Vitamin B_2: Das Laktoflavin (Vitamin B_2, Riboflavin) verhält sich nach *R. Brdička* und *E. Knobloch* (*708*) an der tropfenden Quecksilberelektrode als ein vollkommen reversibles Redoxsystem. Die Stufen sind gut meßbar und das Halbstufenpotential bei 20° C ist durch die folgende Formel gegeben:

$$\pi_{1/2} = +\,0{,}188 + 0{,}029 \log \frac{5{,}01 \cdot 10^{-7} + [H^+]}{6{,}31 \cdot 10^{-11} + [H^+]} - 0{,}058\ p_H,$$

wobei $5{,}01 \cdot 10^{-7}$ die saure Dissoziationskonstante des Dihydrolaktoflavins und $6{,}31 \cdot 10^{-11}$ jene des Laktoflavins angibt.

J. J. Lingane und *O. L. Davis* (*741*) finden, daß nicht nur das Vitamin B_2 selbst, sondern auch andere Vitamin-B-Faktoren, wie Thiamin,

Nicotinsäure, Pantothensäure und Pyridoxin an der tropfenden Quecksilberkathode reduzierbar sind, und daß Riboflavin in deren Gegenwart polarographisch bestimmbar ist, da es das positivste Potential hat.

Sexualhormone: Dehydroisoandrosterone und andere in Urin vorkommende 3-Hydro-Δ^5-Steroide können nach *E. B. Herschberg, J. K. Wolfe* und *L. F. Fieser* (*719*) in eine polarographisch bestimmbare Form übergeführt werden. Diese Umwandlung wird durch die *Oppenauer*sche Oxydationsmethode mit Aluminium-t-butoxyd und Aceton durchgeführt, womit α,β-ungesättigte polarographisch wirkende Ketoverbindungen erhalten werden. Die Steroide mit der 17-Ketogruppe geben eine Stufe bei $\pi_{1/2} = -1{,}45$ V und die 3-Keto-Δ^4-ungesättigte Gruppe bei $\pi_{1/2} = -1{,}25$ V. Cholesterol, das auch in Urin vorkommt, und nach der *Oppenauer*schen Oxydation eine polarographische Stufe auch bei $-1{,}25$ V hervorruft, kann vor der Oxydation durch Abtrennung des ketonischen vom nichtketonischen Material durch das *Girard*-Reagens getrennt werden. Die Bestimmung des Dehydroisoandrosterons ist ärztlich wichtig, da es durch Erhöhung seines Gehalts (bis 100fach) die Bösartigkeit der Adrenaldrüse angibt.

Dieselben Autoren (*663*) finden, daß in wäßrigen Lösungen von Isopropanol Vitamin K_1, Herzgifte der Digitalisgruppe, wie Digitoxin, Convallotoxin, Thevetin, Lanotosid C und Glukoside, wie Aglukone genau bestimmbar sind.

Schwefelverbindungen: Die Thioglykolsäure HS—CH_2—COOH und der Thioharnstoff HS—CNH—NH_2 geben nach *W. Kaeppel* (*724*) ähnlich wie Cystein anodische Stufen. Bei der Thioglykolsäure verschiebt sich das Halbstufenpotential bei Änderung des p_H-Wertes von 0 bis $p_H = 9{,}5$ um 58 mV je p_H-Einheit und bleibt bei größeren p_H-Werten konstant; bei $p_H = 7$ ist $\pi_{1/2} = -0{,}42$ V (von der 1 n-Kalomelelektrode gemessen). Der Thioharnstoff gibt dagegen gute Stufen nur in saurer Lösung; bei $p_H = 0$, $\pi_{1/2} = -0{,}09$ V.

Die polarographische Reduzierbarkeit einiger anderer organischer schwefelhaltiger Stoffe hat *G. Proske* (*678, 679*) in seinen Untersuchungen organischer Vulkanisationsbeschleuniger festgestellt. Das Mercaptobenzothiazol, das unter dem Namen Vulkacit Merkapto bekannt ist, reduziert sich in saurer (HCl), neutraler (KCl) und alkalischer Lösung (NH_3, NaOH) bei 0,2 bzw. 0,4 V Spannung. Da die Beschleuniger in Wasser unlöslich sind, wird als Lösungsmittel Methylalkohol angewendet. Die in Methylalkohol unlöslichen Beschleuniger müssen in wenig Chloroform gelöst werden, das danach mit Methylalkohol zu verdünnen ist. Für die Gehaltsbestimmung von Mercaptobenzothiazol eignet sich am besten die salzsaure Lösung.

Der viel verwendete Vulkanisationsbeschleuniger Vulkacit AZ, ein Umsetzungsprodukt von Merkaptobenzothiazol mit Diäthylamin, gibt

in saurer Lösung zwei Stufen, die sich auch für eine quantitative Bestimmung eignen. Das Disulfid des Merkaptobenzothiazols, nämlich das Dibenzothiazoldisulfid oder Vulkacit DM, gibt bei derselben Molarität mehr als 6fache Stufen.

Das Vulkacit Thiuram, d. i. Tetramethylthiuramdisulfid, gibt die steilste Stufe in KCl-Lösung. Das Piperidinsalz der Pentamethylendithiocarbaminsäure, Vulkacit P, bildet in neutraler und alkalischer Lösung zwei Stufen. Zur quantitativen Bestimmung eignen sich diese Lösungen besser als die saure.

G. Proske hat nicht nur reine Lösungen der Beschleuniger, sondern auch Mischungen von Vulkanisaten polarographisch untersucht und konnte die betreffenden Beschleuniger, namentlich in alkalischer Lösung, wieder vorfinden.

Weitere systematische Untersuchungen werden wohl notwendig sein, um alle Anwendungsmöglichkeiten der Polarographie auf dem Gebiet der Vulkanisationsbeschleuniger zu erschöpfen.

Reinheitsgrad der Zuckersorten: Die von *K. Sandera* und *B. Zimmermann* eingeführte Bestimmung des Reinheitsgrades der Raffinade wurde von *I. Vavruch* (*772*) überprüft. Am geeignetsten wurde die 1 m- (d. i. 26,026%ige) Lösung der Saccharose in (wie früher) 0,001 m-K_2SO_4 gefunden. Zur Probe werden 13,013 g der zu untersuchenden Zuckersorte in einem 50-ml-Meßkolben in destilliertem Wasser gelöst, 10 ml 0,005 m-K_2SO_4 zugegeben und zur Marke aufgefüllt. Ein Teil dieser Lösung wird in einem dickwandigen Reagensgläschen (2×6 cm) unter Luftzutritt zwischen 0 und 1,0 V mit etwa $^1/_{70}$ Empfindlichkeit polarographiert. Die Höhe des Sauerstoffmaximums, die durch geringe Spuren von Melasse unterdrückt wird, gibt den Reinheitsgrad der Raffinade an. Mittels einer empirischen „Melassenskala", in der diagrammatisch Milligramm der zu 100 g Saccharose zugefügten Melasse gegen den Galvanometerausschlag beim Maximum (in Millimeter) aufgetragen sind, wird der Reinheitsgrad des Musters in Milligramm Melasse je 100 g ausgedrückt.

Die Eiweißreaktionen: S. Prát und *R. Řetovský* (*752*) haben einige Bedingungen der polarographischen Reaktion des Ovalbumins näher untersucht. Sie erhielten auch in Anwesenheit von Mg^{++}-Ionen die Eiweißstufe, deren Empfindlichkeit durch Zusatz von NH_4Cl gesteigert wird. Eine geeignete Lösung dazu ist 0,1 m-$MgCl_2$, 0,04 m-NH_4Cl. Die Pufferlösung, in der die Albuminstufe am besten hervortritt, soll p_H 5,6 haben, wobei der Puffer etwa 0,01 m und der Zusatzelektrolyt 0,1 n sein soll: Z. B. 3 bis 4 ml $^1/_{15}$ m-KH_2PO_4, $^1/_{15}$ m-Na_2HPO_4 + 2 ml 1 m-LiCl + + 14 ml H_2O. Es wurde festgestellt, daß Nitrate ein Maximum auf der Proteinstufe verursachen. Eisen(III)-albumin gibt eine hochempfindliche katalytische Wirkung, bei welcher der Stromanstieg zu positiven Potentialen stark verschoben wird.

Brdička-Reaktion (mit Co-Puffer): C. Tropp (*770*) stellte fest, daß die Cysteinwelle in der ammoniakalischen Co(II)-Lösung auch durch Isocystein hervorgerufen wird; für die gleiche Welle benötigt man aber rund 25mal soviel Substanz. Von Glutathion ist 9mal soviel nötig, um eine gleiche Wellenhöhe wie für Cystein zu erhalten. Die Welle des Glutathions hat kein Maximum und befindet sich dicht bei der Ammoniumstufe. Außerdem wurde noch Di-Glycyl-di-l-Leucyl-l-Cystin und Di-leucyl-di-l-Glycyl-l-Cystin untersucht und ein mit Glutathion gleiches Verhalten gefunden.

Eigenartig erwiesen sich die von *C. Tropp* eingehend untersuchten Serumultrafiltrate. Hier wurden nur Ultrafiltrate untersucht, die nach Zugabe von Sulfosalicylsäure keinerlei Trübung zeigten. Obzwar die Kurvenformen dieser Ultrafiltrate jenen des Cysteins ähneln, konnte nachgewiesen werden, daß es sich weder um freies Cystin oder Cystein noch um eine der oben angegebenen Substanzen handelt. Die eigenartige Unbeständigkeit dieser Substanz läßt vermuten, daß es sich um einen cystinhaltigen Körper handelt, der im ammoniakalischen Puffer leicht hydrolysiert wird. Bei zahlreichen Untersuchungen der Serumultrafiltrate von Gesunden und Kranken wurden bei Krebskranken eindeutig niedrigere Wellen als in jenen von Gesunden erhalten. Zu einem wichtigen Ergebnis führte die Untersuchung von Ultrafiltraten bei Nierenkranken, besondern von Urämikern: Die Wellen erwiesen sich alle bedeutend höher als jene der Normalultrafiltrate.

J. P. Heeren und *O. Seuberling* (*662*) konnten die von *Wenig* und *Jirovec* angegebene Erhöhung der Proteinwellen nach ultravioletter Bestrahlung von Seren bestätigen. Weiter fanden sie, daß trotz sehr hoher Röntgenlichtdosen (100000 r) keine Änderung der Serenpolarogramme eintritt, womit festgestellt ist, daß dabei keine Freigabe von Sulfidgruppen stattfindet, obwohl Ultraviolettstrahlung eine solche bewirkt.

R. Merten (*743*) stellte fest, daß eine geringe Röntgenbestrahlung (2 bis 300 r) auf die Gegend des Tumors bereits eine Erhöhung der Proteinwelle (bei Filtratreaktion) verursacht. Die gleiche Bestrahlung eines gesunden Organs führt zu keiner Veränderung; bei Entzündungsprozessen tritt aber nach Bestrahlung auch eine Erhöhung der Welle ein.

R. Merten und *J. Bernot* (*744*) meinen, daß zwar eine diagnostische Unterscheidung zwischen Krebsseren und Infektionsseren durch die Proteinwelle nicht möglich ist, sehen jedoch in der polarographischen Methode eine Reaktion, die insbesondere bei Infektionskrankheiten im Beginn und in der Rekonvaleszenz empfindlicher als die Blutsenkungsgeschwindigkeit die im Serum auftretenden Veränderungen (wahrscheinlich der Eiweißkörper) wiedergibt. Dieselben Autoren berichten auch über Versuche an Tieren, bei denen Injektionen fremdartiger Eiweißkörper,

vor allem von Infektionsmaterial, eine sehr schnell wahrnehmbare Veränderung der polarographischen Proteinwelle hervorrufen.

Gemäß den nun schon zahlreichen Erfahrungen der polarographischen Untersuchung von Krebsseren liegt die Hauptbedeutung dieser Hilfsmethode wohl darin, daß sich die polarographische Reaktion parallel mit dem klinischen Befund ändert. Eine Wiederholung der Reaktion in zeitlichen Intervallen soll daher nicht unterlassen werden (*638*, *744*).

Ergänzungen des in der „Polarographie" angegebenen Schrifttums.[4]

1934.

633. Semerano, G.: Polarographisches Unterdrückungsvermögen des Adrenalins und einiger Farbstoffe (ital.). Arch. Sci. biol. **20**, 329 (1934).

1935.

634. G. B. Bonino u. *G. Scaramelli:* Über das elektrochemische Reduktionspotential des Pyrrolaldehyds (ital.). Ric. Sci. Progresse techn. Econ. naz. **6**. II, 111—112, 180—181 (1935); Chem. Zbl. **1935 II**, 3897, **1936 II**, 2324.

1937.

635. Eeckhout, J.: Polarographisches Reduktionspotential der Dinitroverbindungen (holländ.). Proc., Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam (5) XXIII (1937) **3**, 295—307.

1938.

636. Lucchi, L.: Bestimmung kleiner Mengen Kupfer in Aluminium nach der polarographischen Methode (ital.). Atti X Congr. int. Chim. Roma **3**, 429—438 (1938); Chem. Zbl. **1941 I**, 1331.

637. Nordmark-Werke: Eine neue physikalisch-chemische Carcinom-Reaktion. Materia medica Nordmark **8**, 25—28 (1938).

638. —: Über den praktischen Wert polarographischer Blutserumuntersuchungen (P. S. U.). Materia medica Nordmark 8, 73—75 (1938).

639. Schäfer, H.: Über den Wert der *Waldschmidt-Leitz*schen Methode und der Ca-Reaktion nach *Fuchs* zur Erkennung des Carcinoms durch Blutuntersuchungen. Dissertation, med. Fak., Univ. Gießen. 1938.

640. Semerano, G. u. *B. Polacsek:* Mechanismus der Reduktion von Acetaldehyd an der tropfenden Quecksilberkathode (ital.). Gaz. chim. ital. **68** (V.), 292—295 (1938).

641. — —: Polarographische Bestimmung von Diacetyl (ungar.). Magyar Chem. Folyoirat **45**, 75—80 (1938).

1939.

642. Geller, B. A. u. *A. M. Sanko:* Polarographische Bestimmung von Aluminium in Magnesiumlegierungen (russ.). Savodsk. Lab. (Betriebs-Lab.) 8, 1030—1032 (1939); Chem. Zbl. **1941 II**, 237.

---

[4] Die Nummern schließen an die Numerierung der Literatur der gleichnamigen Monographie des Verfassers, die im Jahre 1941 erschienen ist, an.

643. *Hochstein, Ja. P.:* Zur Frage der Adsorption und der Reduktion des Luftsauerstoffes an der Quecksilbertropfkathode in Gegenwart von CN′- und S″-Anionen (russ.). Žur. obšč. chimii (J. chim. gén.), 2055—2060 (1939); Chem. Zbl. **1941 I**, 1265.

644. *Jessin, O.* u. *M. Loschkarew:* Polarisation bei der Entladung von Zinnionen (russ.). Acta physicochim. URSS **10**, 513—528 (1939); Chem. Zbl. **1939 II**, 2512.

645. *Merwel, R.:* Elektrolyse mit der Quecksilberkathode bei der Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen in Reagenzien (russ.). Trudy Inst. čist. chem. reaktinov. (Arb. d. Inst. f. reine chem. Reagenzien, Volkskommissar. chem. Ind.) **1939**, Nr. 16, 118—124; Chem. Zbl. **1942 II**, 322.

646. *Poli, E.:* Polarographisches Unterdrückungsvermögen des Blutserums (ital.). Arch. ital. med. sper. **4**, 819 (1939).

647. —: Die polarographische Methode zur Diagnose von bösartigen Geschwülsten (ital.). Clin. Med. Gen. Univ. Milano, Diagnost. Techn. Labor. **10**, 565—576 (1939). Z. Krebsforsch. **50**, 332 (1940).

648. *Sanko, A. M., F. A. Manussowa* u. *A. D. Nikitin:* Polarographische und photocolorimetrische Bestimmung von Sauerstoff in Wasser (russ.). Savodsk. Lab. (Betriebs-Lab.) **8**, 937—940 (1939); Chem. Zbl. **1941 II**, 388.

649. *Waterman, N.:* Beobachtungen über cancerogene und nichtcancerogene Kohlenwasserstoffe (holländ.). C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **130**, 1115—1116 (1939); Chem. Zbl. **1941 II**, 2448.

1940.

650. *Abel, W.:* Bemerkungen zur polarographischen Carcinomreaktion. Chirurg **12**, 585—588 (1940).

651. *Abraham, B. M.* u. *R. S. Huffman:* Eine polarographische Bestimmung von Blei und Zink in Malfarben (engl.). Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 656—657 (1940). Chem. Zbl. **1942 II**, 2622.

652. *Akano, R.* u. *M. Watanabe:* Über das Reduktionspotential des Formaldehyds mit besonderer Berücksichtigung seiner Mikroanalyse. Mitt. med. Akad. Kioto **30**, 629—643 (1940); Chem. Zbl. **1941 II**, 2289.

653. *Baldassi, G.:* Die polarographische Titration von Kupfer in der Leber verschiedener Tierarten (ital.). Mikrochem. **28**, 258—279 (1940).

654. *Bodson, H.:* Die Polarographie (franz.). Nature (Paris) **1940**, 348—350; Chem. Zbl. **1941 I**, 1329.

655. *du Buy, H. G.* u. *R. A. Olson:* Beziehung zwischen Atmung, Protoplasmaströmung und Auxintransport in Avenacoleoptil unter Benutzung eines polarographischen Mikrorespirometers (engl.). Amer. J. Bot. **27**, 401—413 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 64.

656. *Davies, W. C.* u. *G. Key:* Die amperometrische Bestimmung von Sulfaten (engl.). Ind. Chemist chem. Manufacturer **19**, 167—169 (1940). Chem. Zbl. **1943 II**, 1116.

657. *Dietel, H.:* Der heutige Stand der serologischen Carzinomreaktionen. Geburtshilfe u. Frauenheilkunde **2**, 99—105 (1940).

658. *Geller, B. A.:* Neue Konstruktion einer Quecksilbertropfelektrode (russ.) Savodsk. Lab. (Betriebs-Lab.) **9**, 115 u. 116 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 2421.

659. *Geller, B. A.* u. *A. M. Sanko:* Polarographische Analyse von Magnesiumlegierungen. I. Bestimmung des Aluminiumgehaltes (russ.). Ber. Inst. physik. Chem. Akad. Wiss. Ukr. SSR **12**, 169—176 (1940); Chem. Zbl. **1943 II**, 1032.

660. — —: Polarographische Bestimmung von Zink in Magnesiumlegierungen (russ.). Savodsk. Lab. (Betriebslab.) **9**, 513—514 (1940); Chem. Zbl. **1942 I**, 1666.

661. *Gillis, J., J. Eeckhout* u. *G. Standaert:* Polarometrische Titration von Wismut (holländ.). Medd. koninkl. Vlaam. Acad. van Belgie. Kl. Wetensch. **1940**, Nr. 7. S. 1—12.

662. *Heeren, J. P.* u. *O. Seuberling:* Beitrag zur unterschiedlichen Wirkung von Ultraviolett und Röntgenstrahlen auf Eiweißkörper. Strahlentherap. **67**, 130—135 (1940).

663. *Herschberg, E. B., J. K. Wolfe* u. *L. F. Fieser*: Polarographische Bestimmung gewisser Naturstoffe (engl.). J. Amer. chem. Soc. **62**, 3516 bis 3518 (1940); Chem. Zbl. **1942 II**, 1944.

664. *Hochstein, Ja. P.:* Reduktion von Molybdänionen an der Quecksilbertropfkathode (russ.). Žur. obšč. chimii (J. chim. gén.) **10** (72), 1725—1732 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 3195.

665. *Jessin, O.:* Die Polarisation bei der Ladungsänderung von Titanionen (russ.). Žur. fiz. chimii (J. physik. Chem.) **14**, 731—739 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 2776.

666. *Jofa, S., A. Kolychev* u. *L. Shtifman:* Über die Anwendung der Quecksilbertropfelektrode zur Bestimmung der Überspannung. Acta physicochim. URSS, **12**, 231—242 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 340; Žur. fiz. chimii (J. physik. Chem.) **14**, 58 u. 59 (1940); Chem. Zbl. **1941 II**, 1945.

667. *Kaniewski, Je. A.* u. *L. Je. Schwarzburd:* Polarographische Bestimmung von Molybdän in Erzen (russ.). Savodsk. Lab. (Betriebs-Lab.) **9**, 283—287 (1940); Chem. Zbl. **1942 I**, 2304.

668. *Krjukowa, T. A.:* Die Ursache der Veränderung der Höhe der polarographischen Welle des zu bestimmenden Kations in Abhängigkeit von der Konzentration des Grundelektrolyten (russ.). Savodsk. Lab. (Betriebs-Lab.) **9**, 699—702 (1940); Chem. Zbl. **1941 II**, 2416.

669. —: Reduktion des dreiwertigen Arsens an der Quecksilbertropfkathode (russ.). Savodsk. Lab. (Betriebs-Lab.) **9**, 950—957 (1940); Chem. Zbl. **1941 II**, 1718.

670. —: Theoretische Fragen in der praktischen Arbeit bei der Polarographie (russ.). Savodsk. Lab. (Betriebs-Lab.) **9**, 691—698 (1940); Chem. Zbl. **1941 II**, 2416.

671. *Laubengayer, A. W.* u. *R. B. Eaton:* Die Reduzierbarkeit von vierwertigem Zirkonium (engl.). J. Amer. chem. Soc. **62**, 2704—2706 (1940). Chem. Zbl. **1942 I**, 1983.

672. *Lieneweg, F.:* Unmittelbare Analyse mittels polarographischer Meßverfahren. Chem. Fabrik **13**, 213—217 (1940).

673. *Lingane, J. J.* u. *H. Kerlinger:* Der Gebrauch des Kondensators, um die Galvanometerschwingungen bei polarographischen Messungen zu vermeiden (engl.). Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 750 (1940). Chem. Zbl. **1942 II**, 1606.

674. *Maljarewski, G. Ja.*: Die Verwendung des Polarographen zur Schnellanalyse (russ.). Savodsk. Lab. (Betriebs-Lab.) **9**, 400—407 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 3117.

675. *Pletenew, S. A., E. I. Dubowitzkaja* u. *T. W. Arefjewa:* Bestimmung der Wismut-, Blei- und Zinkbeimengungen in metallischem Kupfer nach der polarographischen Methode (russ.). Savodsk. Lab. (Betriebslab.) **9**, 824—827 (1940); Chem. Zbl. **1942 II**, 2179.

676. *Podroužek, V.* u. *D. Krkošková: Brdičkas* polarographische Reaktion im Laufe des Menstruationszyclus (tschech.). Časopis česk. Lékárnictva **20**, 211 u. 212 (1940).

677. *Poli, E.:* Anwendung der polarographischen Methode zur Diagnose der bösartigen Tumoren (ital.). Clin. med. gen. Univ. Milano **10**, 565—576 (1939); Ref. Z. Krebsforsch. **50**, 332 (1940).

678. *Proske, G.:* Polarographische Bestimmung organischer Vulkanisationsbeschleuniger. Angew. Chem. **53**, 550—552 (1940).

679. —: Anwendungsmöglichkeiten der polarographischen Methode im Kautschuk-Laboratorium. Kautschuk **16**, 1—5, 13—17 (1940).

680. *Prytz, M.* u. *Th. Osterud:* Kathodenstrahloscillograph im Vergleich mit dem Polarographen als Polarogrammregistrator (norweg.). Tidskrift Kjemi. Bergves. Metallurgi **1**, 27—31 (1941); Chem. Zbl. **1941 II**, 3220.

681. *Reed, J. F.* u. *R. W. Cummings:* Die Bestimmung von Zink in Pflanzenmaterial unter Benutzung der Quecksilbertropfelektrode (engl.). Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 489—492 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 1711.

682. *Riediger, K.:* Ein Vorschlag zur Krebsbekämpfung in Ostpreußen. Dtsch. med. Wschr. **66**, 155 (1940).

683. *Rusch, H. P., T. Klatt, V. W. Meloche* u. *A. J. Dirkens:* Einfluß der Serumproteine auf die polarographische Kurve (engl.). Proc. Soc. exper. Biol. Med. **44**, 362—365 (1940); Chem. Zbl. **1941 II**, 1873.

684. *Sanko, A. M.*: Anwendung von o-Oxychinolin bei polarometrischer Titration (deutsch u. russ.). Akad. Sci. Ukr. SSR **6**, 27—31, 32—35 (1940). Chem. Zbl. **1942 II**, 1606.

685. — *B. A. Geller* u. *A. D. Nikitin:* Polarographische Titanbestimmung (russ.). Savodsk. Lab. (Betriebs-Lab.) **9**, 976—979 (1940); Chem. Zbl. **1941 II**, 1656.

686. — u. *F. A. Manussowa:* Versuch einer Anwendung nichtwäßriger Lösungen in der Polarographie (russ.). Žur. obšč. chimii (J. chem. gén.) **10** (72), 1171—1176 (1940); Chem. Zbl. **1941 II**, 1884.

687. *Sartori, G.* u. *G. Stolfi:* Beobachtungen über die polarographische Diagnose maligner Neoplasmen (ital.). Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. **11**, 660 u. 661 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 784.

688. *Scaramelli, G.:* Experimentelle Beiträge zum Problem der Chelatringbildung, XIV: Über das polarographische Reduktionspotential der Oxy- und Methoxybenzaldehyde (ital.). Atti R. Accad. Italia, Rend. Cl. Sci. fisiche, mat., natur. (7) **1**, 764—767 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 3206.

689. —: Experimentelle Beiträge zum Problem der Chelatringbildung, XV: Über das polarographische Reduktionspotential einiger Oxyacetophenone (ital.). Atti R. Accad. Italia Rend. Cl. Sci. fisiche mat., natur. (7) **1**, 768—770 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 3206.

690. —: Experimentelle Beiträge zum Problem der Chelatringbildung, XVI: Über das polarographische Reduktionspotential von Oxybenzaldehyden und entsprechenden Mono- und Dimethoxyderivaten (ital.). Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna **1940**, 235—238; Chem. Zbl. **1941 I**, 3206.

691, Scaramelli, G.: Über das elektrochemische Reduktionspotential der Pyrrolaldehyde III. Substituierte Carbäthoxy- und -pyrrolaldehyde (ital.). Atti R. Accad. Italia, Rend. A. Sci. fisiche, mat., natur. (7) **1**, 575—578 (1940); Chem. Zbl. **1942 II**, 152.

692. —: Über das polarographische Reduktionspotential von Pyrrolaldehyden, IV. 1-Methylpyrrolaldehyd-2 (ital.). Boll. Sci. Fac. Chim. ind. Bologna **1940**, 239; Chem. Zbl. **1942 II**, 152.

693. Schachow, A. S.: Versuch der Anwendung einer Kompensation bei der polarographischen Kupferbestimmung in Zinksulfid (russ.). Savodsk. Lab. (Betriebs-Lab.) **9**, 293 u. 294 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 3023.

694. —: Bestimmung von Zinkoxyd im Zinksulfid unter Anwendung der polarographischen Methode (russ.). Savods. Lab. (Betriebs-Lab.) **9**, 520—522 (1940); Chem. Zbl. **1942 I**, 1666.

695. Semerano, G. u. *B. Polacsek:* Die Reduktion des Diacetyls an der Quecksilbertropfkathode (ital.). Gaz. chim. ital. **70** (7), 448—457 (1940).

696. Siniakowa, S. I.: Polarographische Bestimmung von Indium und Cadmium (russ.). C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS **29** (N. S. 8), 376—379 (1940); Chem. Zbl. **1942 I**, 392.

697. Stern, W. u. *S. Polijak:* Polarographische Analyse von Mischungen von Aldehyden und Peroxyden (russ.). Žur. obšč. chimii (J. chim. gén.) **10** (72), 21—30 (1940); Chem. Zbl. **1942 II**, 323.

698. Tachi, I.: Untersuchungen über das Reduktionspotential organischer Verbindungen: 28. Grundlegende Versuche für die Analyse von Pentosen und Pentosanen (engl.). J. agric. chem. Soc. Japan, Bull. **16**, 161 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 237.

699. Zambotti, V.: Polarographische Untersuchung der Oberflächenaktivität der Pyrimidingruppe des Vitamins B_1 (ital.). Atti Soc. med.-chirurg. Padova, Boll. Fac. Med. Chirurg. R. Univ. Padova (2) **18**, 97 u. 98 (1940); Chem. Zbl. **1941 II**, 1035.

700. — u. *L. Rocco:* Polarographische Untersuchungen der Oberflächenaktivität einiger Oxy- und Ketocholansäuren (ital.). Arch. Scienze biol. **26**, 384—403 (1940); Chem. Zbl. **1941 II**, 2944.

701. —: Polarographische Studien über die Pentensäuren in Hinblick auf die Notwendigkeit der Lage der Olefinbindung in α,β-Stellung für den Fettstoffwechsel (ital.). Arch. Scienze biol. **26**, 80—88 (1940); Chem. Zbl. **1940 II**, 1609.

702. — u. *A. Ferrante:* Die Anwendung polarographischer Studien auf die Biochemie, V. Über die verschiedene Wirkung der Keto- und Enolform der Brenztraubensäure (ital.). Arch. Scienze biol. **26**, 51—66 (1940); Chem. Zbl. **1940 II**, 2776.

1941.

703. Alschwang, N.: Elektrometrische Titrationen mit der Tropfelektrode (franz.). Bull. Soc. vaud. Sci. natur. **61**, 355—378 (1941); Chem. Zbl. **1942 I**, 1914.

704. Amiot, R.: Die Untersuchung der Adsorption verschiedener Kationen durch eine polarographische Methode (franz.). C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **212**, 892—893 (1941); Chem. Zbl. **1942 II**, 2672.

705. Aten, A. H. W.: Der Polarograph und seine Anwendungen (holländ.). Chem. Weekbl. **38**, 463—472 (1941); Chem. Zbl. **1942 I**, 2910.

706. Bambach, K. u. *J. Cholak:* Elektrolytische Bleiabscheidung aus biologischem Material (engl.). Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **13**, 504 u. 505 (1941); Chem. Zbl. **1942 I**, 2686.

707. Brdička, R.: Die zweistufige reversible Elektroreduktion unter Entstehung von Semichinonen und ihren Dimeren an der Quecksilbertropfelektrode. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 314—326 (1941).

708. — u. E. Knobloch: Über das polarographische Verhalten des Lactoflavins. I. Die Bestimmung der Redoxpotentiale. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 721—728 (1941).

709. Canneri, G. u. D. Cozzi: Die polarographische Bestimmung von Cerium (ital.). Gaz. chim. ital. **71**, 311—319 (1941); Chem. Zbl. **1941 II**, 1654.

710. Capitanio, V.: Die polarographische Analyse von hochgradig reinem Aluminium (ital.). Atti R. Ist. Veneto Sci., Lettere Arti **1941**, C, II, 419—428.

711. —: Grundlösungen, die sich zur polarographischen Analyse einiger metallischer Kationen eignen (ital.). Mem. R. Acad. Sci., Lettere Arti, Padova **57**, 15 (1941).

712. — u. A. Pittoni: Der spezifische Unterdrückungskoeffizient des *Twitchell*-Reagens und der Laurinsäure (ital.). Atti R. Ist. Veneto Sci., Lettere Arti **1941**, C, II, 209—229.

713. Čirikow (Tschirikow) S. K.: Einfluß der Beschaffenheit und Konzentration des Elektrolyten auf das polarographische Halbstufenpotential (russ.). Savodsk. Lab. (Betriebs-Lab.) **10**, 453—457 (1941).

714. Coates, A. C. u. R. Smart: Polarographische Analyse. Anwendung der Methode auf Aluminium und seine Legierungen (engl.). J. Soc. chem. Ind. **60**, 249—276 (1941); Chem. Zbl. **1943 I**, 188.

715. Cozzi, D.: Die polarographische Analyse leichtschmelzender Legierungen (ital.). Ann. Chim. applicata **31**, 65—68 (1941); Chem. Zbl. **1941 II**, 1538.

716. —: Die polarographische Bestimmung von Spuren Zink in Cadmium (ital.). Ann. Chem. applicata **31**, 227—235 (1941); Chem. Zbl. **1942 I**, 1285.

717. Crowell, W. R., J. Heyrovský u. D. W. Engelkemeir: Das polarographische Reduktionspotential von Osmiumtetroxyd. J. Amer. chem. Soc. **63**, 2888—2890 (1941); Chem. Zbl. **1942 I**, 2108.

718 Ensslin, F.: Einige Methoden zur Bestimmung des Indiums. Metall u. Erz **38**, 305—308 (1941).

719. Herschberg, E. B., J. K. Wolfe u. L. F. Fieser: Polarographische Bestimmung des Dehydroisoandrosterons und anderer 3-Hydroxy-5-steroide (engl.). J. biol. Chemistry **140**, 215—232 (1941).

720. Heyrovský, J.: Die Verwendung des Oscillographen in der Polarographie (tschech.). Chemické Listy **36**, 155—160 (1941); Chem. Zbl. **1942 I**, 2910.

721. —: Polarographie, theoretische Grundlagen, praktische Ausführung und Anwendungen der Elektrolyse mit der tropfenden Quecksilberelektrode, 514 S. Wien 1941.

722. Hoeltje, R. u. R. Geyer: Die elektrolytische und polarographische Reduktion von Molybdänlösungen. Z. anorg. allg. Chem. **246**, 258—274 (1941).

723. Ingram, M.: Die Anwendung der Polarographie zur Analyse von Fleischpökellaugen (engl.). J. Soc. chem. Ind. **60**, 126—131 (1941): Chem. Zbl. **1942 II**, 2325.

724. Kaeppel, W.: Polarographische Untersuchungen an schwefelhaltigen organischen Verbindungen. Dissertation, Univ. Bonn. 59 S. 1941.

725. Kolthoff, I. M.: Amperometrische Titrationen. Österr. Chemiker-Ztg. **44**, 179—181 (1941).

726. — u. *C. Barnum:* Die Reduktion von Cystin an der Quecksilbertropfelektrode (engl.). J. Amer. chem. Soc. **63**, 520—526 (1941); Chem. Zbl. **1941 II**, 468.

727. — u. *C. S. Miller:* Anodische Wellen bei der Elektrooxydation der Quecksilbertropfelektrode (engl.). J. Amer. chem. Soc. **63**, 1405 bis 1411 (1941); Chem. Zbl. **1941 II**, 1830.

728. — —: Die Reduktion von Sauerstoff an der Quecksilbertropfelektrode (engl.). J. Amer. chem. Soc. **63**, 1013—1017 (1941); Chem. Zbl. **1941 II**, 1830.

729. — —: Die Reduktion von schwefliger Säure (Schwefeldioxyd) an der Quecksilbertropfelektrode (engl.). J. Amer. chem. Soc. **63**, 2818 bis 2821 (1941); Chem. Zbl. **1942 I**, 1475.

730. — u. *E. F. Orlemann:* Der Gebrauch der Hg-Tropfelektrode als Indikatorelektrode in schlecht gepufferten Systemen (engl.). J. Amer. chem. Soc. **63**, 664—667 (1941); Chem. Zbl. **1941 II**, 1770.

731. — —: Eine Anwendung der *Ilkovič*schen Gleichung zur Analyse von Mischungen reduzierbarer Substanzen mit der Quecksilbertropfelektrode (engl.). J. Amer. chem. Soc. **63**, 2085—2088 (1941); Chem. Zbl. **1942 II**, 2671.

732. Koslowa, A. A. u. *M. A. Portnow:* Anwendung der polarographischen Methode zur Kontrolle der Zinkgewinnung (russ.). Savodsk Lab. (Betriebs-Lab.) **9**, 287—292 (1940); Chem. Zbl. **1942 I**, 2304.

733. Kroessin, E. u. *E. Wagner:* Die polarographische Bestimmung geringer Mengen Blei in Cadmium. Metall u. Erz **38**, 199—201 (1941).

734. Kühnel-Hagen, S.: Polarographie als Analysenmethode (dän.). Ingeniören **49**, K. 119 u. 120, **50**, K. 7 u. 8 (1941); Chem. Zbl. **1942 II**, 814.

735. Kuntze, A.: Selbstabgleichende Kompensatoren in der Meß- und Regeltechnik. Chem. Fabrik **14**, 372—376 (1941).

736. Laitinen, H. A. u. *W. A. Taebel:* Europium und Ytterbium in Gemischen der seltenen Erden. Polarographische Bestimmung (engl.). Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **13**, 825—829 (1941).

737. Langer, A.: Konstantes Niveau des Quecksilbers für die Quecksilbertropfelektrode (engl.). Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **13**, 794 u. 795 (1941); Chem. Zbl. **1943 I**, 1699.

738. Lieneweg, F.: Selbsttätige Konzentrationsbestimmungen mittels elektrochemischer Meßverfahren. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 130—135 (1941).

739. Lingane, J. J.: Die polarographische Untersuchung von Rheniumverbindungen I. Die Reduktion des Perrhenations an der Quecksilbertropfelektrode (engl.). J. Amer. chem. Soc. **64**, 1001—1007 (1941); Chem. Zbl. **1943 I**, 1143.

740 —: Deutung der Polarogramme komplexer Metallionen (engl.). Chem. Reviews **29**, 1—35 (1941); Chem. Zbl. **1942 I**, 1664.

741. — u. *O. L. Davis:* Polarographische Bestimmung von Riboflavin (Vitamin B_2) und anderer Vitamin-B-Faktoren (engl.). J. biol. Chemistry **137**, 567—574 (1941); Chem. Zbl. **1941 II**, 67.

742. — u. *H. Kerlinger:* Polarographische Bestimmung von Nickel und Kobalt (engl.). Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **13**, 77—80 (1941); Chem. Zbl. **1942 II**, 2825.

743. Merten, R.: Beiträge zur Erfassung und Auswertung polarographisch nachweisbarer Veränderungen im menschlichen Serum und seinen Filtraten. Z. Klin. Med. **139**, 133—144 (1941).

744. — u. J. Bernot: Ein Beitrag zur Isolierung und Verteilung der polarographisch wirksamen Gruppen im Serum unter besonderer Berücksichtigung von Krebsseren. Z. Klin. Med. **139**, 145—156 (1941).

745. Meyer-Heck, P.: Ergebnisse mit der polarographischen Krebsreaktion in Serum und in Harn. Z. Krebsforsch. **52**, 144—157 (1941).

746. Miolati, A. u. G. Semerano: Die thermische Depolymerisation der Transakonitinsäure (ital.). Atti R. Ist. Veneto Sci., Lettere Arti **1941**, C, II, 177—185.

747. Müller, O. H.: Die polarographische Analysenmethode (engl.). J. chem. Educat. **1941**, I. 65—72, II. 111—115, III. 172—177, IV. 227—234, V. 320—329.

748. Nyman, P. u. F. Reimers: Polarographische Bestimmung von Lobelin (dän.). Dansk Tidsskr. Farmac. **15**, 292—298 (1941).

749. Ogrin, B. Ja. u. A. A. Braun: Die polarographische Untersuchung von ätherischen Ölen. Die Bestimmung des Citrals im Zitronenöl (russ.). Savodsk. Lab. (Betriebs-Lab.) **10**, 467—469 (1941).

750. Palasciano, L.: Über die polarographische Reduzierbarkeit des N-Acetocarbazols (ital.). Boll. sci. Fac. chim. ind. Bologna **19**, 83 u. 84 (1941); Chem. Zbl. **1942 I**, 1363.

751. Portnow, M. A. u. G. I. Suschencowa: Die polarographische Bestimmung von Kupfer, Nickel und Kobalt im aktiven Pyrolusit (russ.). Savodsk. Lab. (Betriebs-Lab.) **10**, 462—464 (1941).

752. Prát, S. u. Ř. Retovský: Polarographische Reaktionen der Proteine in einigen Pufferlösungen (tschech.). Věstník král. čes. spol. nauk. (Bull. kgl. böhm. Ges. Wissensch.) **1941**, 24.

753. Reed, J. F. u. R. W. Cummings: Die Bestimmung von Kupfer in Pflanzenmaterial mittels der tropfenden Quecksilberelektrode (engl.). Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **13**, 124—127 (1941); Chem. Zbl. **1942 II**, 2933.

754. Roberts, E. R.: Das polarographische Verhalten des Histidins und anderer Aminosäuren (engl.). Trans. Faraday Soc. **37**, 353—357, Juli (1941); Chem. Zbl. **1942 II**, 1159.

755. Sanko, A. M., B. A. Geller u. F. A. Manussowa: Polarographische Analyse (russ.). Savodsk. Lab. (Betriebs-Lab.) **10**, 458—461 (1941); Chem. Zbl. **1943 I**, 426.

756. — — —: Die quantitative polarographische Analyse (russ.). Savodsk. Lab. (Betriebs-Lab.) **10**, 458—461 (1941).

757. Sartori, G.: Polarographische Untersuchungen in nichtwäßrigen Medien. II. Kobaltchlorür in Methylalkohol und in einer Methylalkohol-Benzol-Mischung (ital.). Gaz. chim. ital. **71**, 263—268 (1941); Chem. Zbl. **1941 II**, 1598.

758. — u. C. Cattaneo: Polarographische Untersuchung einiger Naphthochinonderivate (ital.). Gazz. chim. ital. **71**, 713—722 (1941); Chem. Zbl. **1942 I**, 1617.

759. Scaramelli, G.: Experimentelle Beiträge zum Problem der „Chelatringbildung". XVII. Über das polarographische Reduktionspotential des 2-4- und des 4-6-Diacetoresorcins (ital.). Boll. Sci. Fac. Chim. ind. Bologna **1941**, 122 u. 123; Chem. Zbl. **1942 II**, 269.

760. Scaramelli, G.: Experimentelle Beiträge zum Problem der „Chelatringbildung". XVIII. Über die polarographischen Reduktionspotentiale einiger Terpenketoaldehyde (ital.). Boll. Sci. Fac. chim. ind. Bologna **1941**, 129—131; Chem. Zbl. **1942 II**, 269.

761. —: Über das polarographische Reduktionspotential einiger Pyrrolketone. IV. 1-Methyl-2-acetopyrrol und 1-Methyl-2,5-diacetylpyrrol (ital.). Boll. Sci. Fac. Chim. ind., Bologna **1941**, 99—102; Chem. Zbl. **1942 II**, 269.

762. Schaikind, S. P., A. Ja. Kilter u. *I. I. Eber:* Die Bestimmung des Zink-Oxyds und -Sulfids in Lithopone mittels der polarographischen Methode (russ.). Savodsk. Lab. (Betriebs-Lab.) **10**, 465 u. 466 (1941).

763. Schwabe, K: Physikalisch-chemische Methoden der Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie. III. Polarographische Analyse. Papierfabrikant **39**, 241—246 (1941).

764. Seith, Wo. u. *W. vor dem Esche:* Über die polarographische Bestimmung der Spurenelemente im Zink. Z. Metallkde. **33**, 81—83 (1941).

765. Semerano, G.: Die oxydo-reduktive Eigenschaft der Aldehyde und die Benzoin-Kondensation (ital.). Gaz. chim. ital. **71** (7), 447—461 (1941).

766. — u. *V. Capitanio:* Die polarographische Bestimmung von Kupfer-, Cadmium-, Nickel-, Zink-, Eisen- und Bleispuren in reinstem Aluminium. Mikrochem. **30**, 71—76 (1941).

767. — u. *I. Ronchi:* Polarographische Analyse der ultraleichten Legierungen des Magnesiums (ital.). Atti R. Ist. Veneto Sci., Lettere Arti **1941**, C, II.

768. Smith, L. I., I. M. Kolthoff, S. Wawzonek u. *P. M. Ruoff:* Die Chemie des Vitamins E. XXIX. Untersuchungen über das Verhalten der dem Vitamin E verwandten Verbindungen an der tropfenden Quecksilberelektrode (engl.). J. Amer. chem. Soc. **63** 1018—1024 (1941); Chem. Zbl. **1943 I**, 1576—1577.

769. Suolahti, O. u. *T. Laine:* Über den Einfluß des Formaldehyds auf die Alkalidenaturierung des Serums. Biochem. Z. **308**, 316—324 (1941); Chem. Zbl. **1941 II**, 3209.

770. Tropp, C.: Neuere polarographische Untersuchungen in der Eiweißchemie. Ber. phys.-chem.-med. Ges. Würzburg **64**, 178—193 (1941).

771. Tschirkow, S. K.: Einfluß der Natur und der Konzentration der Lösung auf das Potential der polarographischen Halbwelle (russ.). Savodsk. Lab. **10**, 453—457 (1941); Chem. Zbl. **1943 I**, 63.

772. Vavruch, I.: Schätzung der Zuckerraffinaden mittels der polarographischen Methode (tschech.). Listy Cukrovarnické (Z. Zuckerind.) **40**, 119—123 (1941).

773. Vries, Th. de u. *R. W. Ivett:* Polarographische Untersuchung aliphatischer Nitroverbindungen (engl.). Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **13**, 339 u. 340 (1941).

774. Walkley, A.: Die Entladung von Zinkionen an der Quecksilbertropfkathode (engl.). J. Amer. chem. Soc. **63**, 2278 u. 2279 (1941); Chem. Zbl. **1942 II**, 2672.

775. Wawzonek, S. u. *H. A. Laitinen:* Die polarographische Stufenhöhe in Gemischen von Benzalaceton und Acetophenon (engl.). J. Amer. chem. Soc. **63**, 2341—2343 (1941); Chem. Zbl. **1942 I**, 2637.

776. Weinig, E.: Die Bedeutung der Polarographie für die gerichtliche Medizin und Kriminalistik. Habilitationsschrift, med. Fak. Univ. Leipzig. **1941**.

777. —: Technische Neuerungen beim polarographischen Arbeiten. Chem. Fabrik **14**, 361 (1941).

Buchbesprechungen.

Die Methoden der Fermentforschung. Hg. v. *E. Bamann* (Tübingen) und *K. Myrbäck* (Stockholm). Lieferung 10: XX, 64 S. Leipzig: G. Thieme. 1941. RM 8,—. Gesamtpreis Lfg. 1—10: RM 409,—, geb. in 4 Bd. RM 421,—.

Die vorliegende (letzte) Lieferung enthält die Titelblätter, ein Verzeichnis der Verfasser, ein Inhaltsverzeichnis, ein Verzeichnis der behandelten Fragen und der wichtigsten Stichwörter sowie ein solches der Berichtigungen.

Damit ist ein Werk vollendet worden, das dazu berufen ist, Biologen und Chemikern aller Richtungen das unentbehrliche methodische Rüstzeug für ihre Forschungen und Untersuchungen auf enzymologischem Gebiet zu liefern. Die Wertigkeit der einzelnen Beiträge ist recht verschieden, wie dies bei einem so groß angelegten literarischen Unternehmen mit seinen vielen Mitarbeitern nicht anders erwartet werden kann. In ihrer Gesamtheit aber formen sich die Einzelaufsätze zu einem Standardwerk der Enzymologie.

A. Janke-Wien.

Die Methoden der organischen Chemie. IV. Band. Spezieller Teil: Stickstoffhaltige Gruppen. Herausgegeben von Prof. Dr. *J. Houben* †. 3., völlig umgearbeitete und erweiterte Auflage. Mit 12 Abb., XXVI und 1034 S. Leipzig: Georg Thieme. 1941. RM 111,—, geb. RM 114,—.

Der vierte Band, mit dem die „Methoden" zum Unterschied von der zweiten Auflage noch keinen Abschluß erfahren, konnte nicht mehr von *J. Houben* zu Ende geführt werden. Hoffentlich kann trotz seines Todes sein Werk abgeschlossen werden.

Der vorliegende Band enthält die stickstoffhaltigen Gruppen in folgender Einteilung und Bearbeitung:

Cyan-, Isocyan-, Oxycyan-, Thiocyan-, Selenocyangruppe von Dr. *Fritz Hitzler*, 50 Seiten; Nitrosogruppe von demselben Autor mit 80 Seiten; Nitrogruppe von Prof. Dr. *J. Houben* mit 210 Seiten; Amino- und Iminogruppe von demselben Autor mit 302 Seiten; Tertiäre Amine und Ringbasen von Reg.-Rat Dr. *W. Fischer* mit 90 Seiten; Aminosäuren von Reg.-Rat Dr. *E. Pfankuch* mit 70 Seiten; Diazo-, Azo-, Azoxy- und Hydrazogruppe von demselben Autor mit 154 Seiten.

Ein ausführliches Sachregister schließt den Band ab.

Der Umfang des Buches verbietet eine ins einzelne gehende Besprechung. Im allgemeinen sind die einzelnen Beiträge gleichmäßig und übersichtlich gegliedert in:

1. Methoden der Einführung der betreffenden Gruppe in organische Verbindungen; 2. Reaktionen und 3. Quantitative Bestimmung der charakteristischen Gruppe und gegebenenfalls Methoden zu deren Eliminierung.

Wie in den anderen Bänden des Gesamtwerkes ist ausführlich deutsche und ausländische Literatur zitiert, die etwa bis 1940 berücksichtigt ist. Für manche besonders wichtige Methode ist ein praktisches Beispiel angeführt. In den einzelnen Abschnitten wird man im großen und ganzen nichts Wichtiges vermissen, so daß der Wert des Buches für den Organiker außer Zweifel steht.

F. v. Wessely-Wien.

Gmelins **Handbuch der anorganischen Chemie.** 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie.

Systemnummer 9: Schwefel; Teil A, Lieferung 1. IV, 60 S. 1942. RM 10,—.

Das Heft enthält die geschichtlichen Daten über Schwefel, Schwefelwasserstoff, Sulfide, Wasserstoffpolysulfide, Schwefeldioxyd, schweflige Säure, Schwefelsäure, Sulfite und Schwefelsäureanhydrid.

Systemnummer 10: Selen; Teil A, Lieferung 1. Mit 7 Abb. VII, 292 S. 1942. RM 45,—.

Der Inhalt dieses Heftes ist: Geschichtliches, Kosmochemie, Geochemie, das Element und seine Eigenschaften (mit Ausnahme der elektrischen Eigenschaften), Nachweis- und Bestimmungsmethoden.

Systemnummer 11: Tellur. Mit 4 Abb. XXI, VII, 363 S. 1940. RM 59,—.

Nach einer Besprechung der Kosmochemie und Geochemie, der topographischen Übersicht der Vorkommen des Tellurs und seiner Mineralien werden zunächst das Element und anschließend seine Verbindungen in gewohnt vollständiger Weise besprochen.

Systemnummer 12: Polonium und seine Isotope. Mit 8 Abb. XXI, V, 187 S. 1941. RM 32,—.

Auf die geschichtlichen Angaben und diejenigen über Vorkommen, Bildung des Elements und Darstellung von Poloniumpräparaten folgt die Besprechung des Elements selbst. Anschließend werden die Verbindungen des Poloniums mit H, O, N, F, Cl, S, Se, Te, C, Na, K, NH_4 besprochen. Der letzte Abschnitt behandelt die radioaktiven Isotope des Poloniums. Radioaktivitätsforscher finden hier eine eingehende Darstellung, die mit großem Fleiß zusammengetragen ist.

Systemnummer 18: Antimon; Teil A, Lieferung 1. Mit 1 Abb. II, 226 S. 1942. RM 35,—.

Nach den geschichtlichen Daten, dem außerirdischen und irdischen Vorkommen werden die Mineralien des Antimons besprochen.

Systemnummer 22: Kalium. Anhangband. Mit 38 Tafeln, XXV, 220 S. 1942. RM 49,—.

Dieser Band behandelt die Salze der ozeanischen Ablagerungen und ihre Lösungen, und zwar mit Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium. Er ist infolgedessen besonders für den Mineralogen, Petrographen und Geochemiker von besonderem Interesse.

Systemnummer 27: Magnesium; Teil A, Lieferung 3. Mit 70 Abb. X, 110 S. 1942. RM 18,—.

Das Heft bespricht die Legierungen des Magnesiums mit Si, P, As, Sb, Bi, Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs, Be, Ca, Sr, Ba, Ra.

Systemnummer 35: Aluminium; Teil A, Lieferung 7. Mit 53 Abb. XIX, 124 S. 1941. RM 22,—.

Das Heft befaßt sich mit den Legierungen des Aluminiums mit Eisen.

Systemnummer 38: Thallium und radioaktive Isotope. Mit 16 Abb. XX, XVIII, 189 S. 1940. RM 34,—.

Diese Lieferung enthält die Verbindungen des Thalliums mit S, Se, Te, B, C, Si, P, As, Sb, Bi, Li, Na, K, NH_4, organischen Basen, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, ferner die der radioaktiven Isotope.

Systemnummer 40: Actinium und Isotope. Mit 1 Abb. XXV, 82 S. 1942. RM 16,—.

Das Heft enthält die geschichtlichen Daten, Vorkommen, Bildung (durch radioaktiven Zerfall), Darstellung von Actiniumpräparaten, die Beschreibung des Elements und seiner Eigenschaften, Nachweis- und Bestimmungsverfahren, Verbindungen des Actiniums (Salze) und schließlich die bisher bekannten Daten über das $MsTh_2$.

Systemnummer 43: Hafnium. Mit 1 Abb. XXI, II, 62 S. 1941. RM 13,—.

Nach den geschichtlichen Daten und denjenigen über das Vorkommen wird das Element mit seinen Eigenschaften sowie den Nachweis- und Bestimmungsmethoden besprochen. Anschließend folgt die Darstellung der Verbindungen des Hafniums.

Systemnummer 65: Palladium; Lieferung 1. Mit 19 Abb. 114 S. 1941. RM 18,—.

Das Heft befaßt sich mit der Darstellung der geschichtlichen Daten und des Vorkommens sowie mit der Beschreibung des Elements und seiner Eigenschaften.

Systemnummer 65: Palladium; Lieferung 2. Mit 70 Abb. XXXVII, 321 S. 1942. RM 54,—.

Die Verbindungen des Palladiums, einschließlich komplexer Pd(IV)-verbindungen, werden besprochen.

Systemnummer 68: Platin; Teil B, Lieferung 4. Mit 11 Abb. XXVIII, 76 S. 1942. RM 16,—.

Diese Lieferung beschließt die Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens und enthält ferner die Darstellung des chemischen Verhaltens.

Systemnummer 68: Platin; Teil A, Lieferung 4. IX, 102 S. 1940. RM 17,—.

Das Heft enthält die Beschreibung des Nachweises und der Bestimmung der Platinmetalle.

Systemnummer 69: Masurium; und Systemnummer 70: Rhenium. Mit 12 Abb. XXI, VII, 10, 154 S. 1941. RM 30,—.

Von dem Element Masurium werden die geschichtlichen Daten, das Vorkommen, die Darstellung, die physikalischen Eigenschaften und das chemische Verhalten beschrieben, wozu als Grundlage die radioaktiven Isotope des Masuriums dienen, da die Existenz eines natürlich vorkommenden Masuriums noch nicht als gesichert angesehen werden kann.

Der Hauptinhalt des Heftes befaßt sich mit dem Rhenium, von dem in der bekannten Anordnung das Geschichtliche, die Kosmochemie und Geochemie, ferner die Gewinnung von Rheniumverbindungen, das Element selbst und seine Eigenschaften und schließlich die Verbindungen des Rheniums abgehandelt werden.

Eisen- und Stahllegierungen. Patentsammlung, 2. Erg.-Bd., 1. Teil (zugleich Anhang zur Metallurgie des Eisens in *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie). 623 S. 1940. RM 63,—. 2. Teil. 677 S. 1940. RM 85,—.

Der Ergänzungsband bringt in vorbildlicher Weise eine Patentsammlung, geordnet nach Legierungssystemen, von 1935 bis März 1938. Der erste Teil

befaßt sich mit den Systemen des Eisens mit den Elementen Silber bis Uran, der zweite Teil behandelt die Systeme des Eisens mit den Elementen Vanadin bis Zirkon. Es wurden Patente folgender Länder berücksichtigt: Deutschland, England, Frankreich, Österreich, Schweiz, Vereinigte Staaten von Nordamerika, Australien, Belgien, Kanada, Holland, Italien, Polen, Rußland, Tschechoslowakei.

Die Vorzüge des „Gmelin" sind so allbekannt und einzigartig, daß es in der Tat überflüssig ist, dem ihm von so vielen Seiten gespendeten Lob ein besonderes hinzufügen. *F. Hecht*-Graz.

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von *R. Fresenius* und *G. Jander*. III. Teil: Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden. Band III: Elemente der dritten Gruppe. Mit 37 Abb. IX, 852 S. Berlin: Springer. 1942. RM 114,—; geb. RM 117,—.

Der vorliegende Band behandelt die Elemente Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Scandium, Yttrium, die Elemente der seltenen Erden, Actinium und Mesothor 2. Es ist den Herausgebern gelungen, in *E. Wiberg*, *H. Fischer* samt *Mitarbeitern*, *G. Rienäcker*, *K. Lange*, *A. Brukl*, *A. Faessler*, *O. Erbacher* eine Reihe bekannter Anorganiker und Analytiker als Bearbeiter zu gewinnen, die zu den betreffenden Elementen auf Grund ihrer eigenen Arbeiten persönliche Beziehungen besitzen und daher auch ihre Aufgabe aufs beste gelöst haben. Die Besprechung der einzelnen Elemente erfolgt in übersichtlicher Gliederung nach der Arbeitstechnik. Wo bereits ausgearbeitet, sind stets die Mikroverfahren getrennt von den Makromethoden beschrieben. Zahlreiche Schrifttumsangaben ermöglichen ein Zurückgehen auf die Originalliteratur, was jedoch in den meisten Fällen überflüssig ist.

Auch dieser Band des Handbuches erfüllt nach Anlage und Durchführung die Hoffnungen und Wünsche, die dem Werk bei seiner „Geburt" von vielen Seiten gewidmet worden sind. *F. Hecht*, Graz.

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien I, Schottengasse 4. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. habil. *Friedrich Hecht*, Graz, Technische Hochschule, Schlögelgasse 9. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.